Uber absorptionsg... zwischen festen und gasformig...

Bruno Georg Wiegner

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

spreche ich für die mir bei der Ausführung des 1. Teiles,

Herrn Privatdozent Dr. H. Ley

für die bei der Ausführung des 2. Teiles der Arbeit gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Über Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

In der Abhandlung „Über Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen"[1]) beschreibt A. Hantzsch eine Methode, die gestattet, die Absorption von Ammoniak- resp. Salzsäuregas durch feste, organische Säuren bezw. Basen quantitativ zu verfolgen. Das Ergebnis der Untersuchung ist, daß im absoluten Ammoniak- oder Salzsäuregas die Reaktion mit einer festen echten Säure oder Base nach einer Gleichung I. Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

erfolgt. (Die Bedeutung der Buchstaben siehe in der Abhandlung.) Dasselbe gilt für die Reaktion mit mit Luft verdünntem Ammoniakgas in großem Überschusse. Für die Reaktion der festen Substanz mit der gleichmolekularen Menge mit Luft verdünnten Ammoniaks gilt die Reaktionsgleichung II. Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

Hantzsch weist ausdrücklich auf die zunächst rein empirische Gültigkeit dieser Gleichungen hin und verzichtet auf eine Ableitung der Formeln auf Grund der Nernstschen Theorie der heterogenen Systeme.

Während obige Gleichungen nur für echte Säuren und Basen gelten, fand Pinoff,[2]) daß für Pseudosäuren obige Gleichungen nicht zutreffen, sondern daß Abweichungen ein-

[1]) Zeitschrift phys. Chem. 48, 289. [1904].

[2]) J. E. Pinoff, Dissert., Würzburg 1903.

treten. Dasselbe konstatierte Lloyd[1]) für Pseudobasen im Salzsäuregas. Eine Erweiterung fand Pinoffs Arbeit durch T. S. Moore (zum Teil unveröffentlicht), der Konstante auch für starke, echte Säuren im absoluten Ammoniak fand, wo Pinoff auf Unregelmäßigkeiten stieß. Hingegen wies Moore schon darauf hin, daß man nach der Reaktion mit mit Luft verdünntem Ammoniak keine präzisen Resultate erhalten könne.

Da, wie ersichtlich, noch vielfache Unsicherheiten vorhanden waren, stellte mir Herr Professor Hantzsch die Aufgabe, die Verhältnisse noch einmal möglichst genau zu studieren.

---

[1]) J. A. Lloyd, Dissert., Würzburg 1903.

A. Allgemeiner Teil.

I. Theorie der Additionsvorgänge.

Für die Ableitung von Reaktionsgleichungen in heterogenen Systemen ist die Nernstsche Theorie[1]) maßgebend geworden. Nach dieser Theorie und nach den Experimentaluntersuchungen von Brunner[2]) besteht in einem heterogenen Systeme die Reaktion aus folgenden 3 Phasen:

1. Übertritt von Stoffen durch die Grenzfläche.
2. Chemische Reaktion in einer der beiden Phasen.
3. Diffusion von Stoffen zur Grenzfläche und von ihr weg.

Bei Reaktionen zwischen Gasen und festen Körpern ist 1 und 3 meist zu vernachlässigen.

a) Kritik der Theorie Herbert F. Sills.

Herbert F. Sill[3]) hat für unsere Reaktionen eine Erklärung gegeben. Er geht aus von der Voraussetzung, daß im Luftraume die Reihenfolge der Affinitätskonstanten von Säuren und Basen dieselbe ist, wie in wässeriger Lösung. Der Partialdruck des Ammoniaks über den Salzen schwacher Säuren ist demnach größer als über denen starker Säuren. Direkte Messungen hierüber liegen leider nicht vor, doch kommen Abegg und Bodländer[4]) auf Grund des Prinzips der Elektroaffinität zu einem ähnlichen Schlusse. Ich habe die Ammoniakdrucke von komplexen Quecksilberammoniakverbindungen

---

[1]) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 47, pag. 54 [1904].
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 47, pag. 63 [1904].
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 51, pag. 600 [1905].
[4]) Zeitschr. anorg. Chemie XX, 453 ff. [1899].

gemessen. Die Versuche bestätigten nur teilweise, daß mit der Stärke des Anions der Partialdruck des Ammoniaks fiel.

Immerhin erscheint mir selbst dann Sills Deutung unwahrscheinlich.

Aus seinen kurzen Andeutungen ist nicht recht ersichtlich, wie er sich die Diffusionsschicht vorstellt.

Da der Partialdruck der festen Substanz sehr klein ist, so kann es sich bloß um ein äußerst kurzes Druckgefälle des Ammoniakgases handeln. Über einen etwaigen Einfluß der im Röhrchen befindlichen Luft äußert er sich nicht. Die oft beobachteten langen Versuchsdauern (bis zu 12 Tagen) sind bei den recht beträchtlichen Diffusionskonstanten der Gase unverständlich; ebenso die Geschwindigkeitsdifferenz bei der Addition desmotroper Formen. Außerdem liegt es ja überhaupt nicht im Sinne der Nernstschen Theorie, die Reaktion in der homogenen Grenzschicht gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit zu vernachlässigen. Bei den Versuchen Brunners, wo es sich um Jonenreaktionen handelt, ist dies gerechtfertigt, jedoch in unserem Falle ist es zunächst nicht einleuchtend, warum der chemische Vorgang an der Grenze zweier Phasen mit weit größerer Geschwindigkeit als im Innern einer derselben vor sich gehen soll (vergl. J. S. Sand)[1].

b) Ableitung auf Grund der Annahme einer Superposition von physikalischer Diffusions- und chemischer Reaktionsgeschwindigkeit.

Im folgenden möchte ich eine Ableitung geben, welche die Reaktionsgeschwindigkeit in der homogenen Phase nicht vernachlässigt, wobei natürlich nicht ausgeschlossen ist, daß diese Geschwindigkeit in gewissen speziellen Fällen herausfallen kann.

Von den pag. 11 erwähnten drei Punkten ist Punkt 3 zu vernachlässigen, da die Diffusionskonstanten der Gase sehr groß sind. Hingegen fordert der Übertritt von Ammoniak

[1] Zeitschr. phys. Chem. LI, 654 [1905].

durch die Grenzfläche eine meßbare Zeit. Ein Beweis hierfür liegt in dem Umstande, daß Herabsetzung des äußeren Druckes und Verminderung des Ammoniakpartialdruckes durch Beimischung indifferenter Gase nicht denselben Effekt hat. Nach meiner Ansicht umgibt sich die Substanz zunächst mit einer Rinde von Ammonsalz und durch diese Rinde hindurch erfolgt die Diffusion nach den Gesetzen der Diffusion durch poröse Diaphragmen. Damit ist obiger Umstand erklärlich. Die Diffusion erfolgt im ersteren Falle unter Druckgefälle, im zweiten isopiestisch, natürlich verläuft 1 schneller als 2. Hierauf findet in einer homogenen Phase, jedenfalls einer Gasphase, die eigentliche Reaktion statt. Der Vorgang zerfällt also in folgende 2 Phasen:

1. Übertritt des Ammoniaks durch das poröse Diaphragma des Ammonsalzes.
2. Chemische Reaktionsgeschwindigkeit in homogener gasförmiger Phase.

Was die Diffusion durch poröse Diaphragmen betrifft, so liegt die Sache ziemlich kompliziert.[1]) Graham betrachtet diese Diffusion als eine Diffusion durch enge Öffnungen in dünner Wand und fand, daß die Diffusion eine Funktion der Dichte sei. Bunsen erklärte, daß die Sache nicht so einfach läge und daß die Diffusionsgeschwindigkeit außerordentlich von der Natur des Diaphragmas abhänge. In neuerer Zeit hat Stefan[2]) eine Theorie ausgearbeitet.

Jedenfalls können wir folgende Betrachtungen anstellen:

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit unseres Systems (v_1) ist zunächst (bei unendlich großer physikalischer Diffusionsgeschwindigkeit) proportional den Partialdrucken der reagierenden Substanzen, also dem des Ammoniaks π_1 und dem des festen Körpers π_2

$$\text{I.} \quad v_1 = k_1 \pi_1 \pi_2 .$$

Nehmen wir nun zunächst das Diaphragma aus Ammonsalz unendlich dünn an, so gilt (bei unendlich großer chemischer

---

[1]) Wüllner, Experimentalphysik I, 664 ff., V. Aufl.

[2]) Stefan, Wiener Berichte 63.

Reaktionsgeschwindigkeit) für die physikalische Diffusionsgeschwindigkeit v_2

$$\text{IIa.} \quad v_2 = k_2$$

(Gesetz von Graham, gültig für unendlich dünne Diaphragmen).

Nun kommt aber ein mit zunehmender Menge mehr und mehr verzögernd wirkender Einfluß des Ammonsalzes, das die beständig wachsende Diffusionsschicht bildet, hinzu.

Nach dem Prinzipe der Superposition wird:

$$\text{IIb.} \quad v_2 = k_2 - \Sigma k_3 \cdot f(x)$$

wobei f(x) irgend eine Funktion von x, der Menge des absorbierten Ammoniakgases, ist, Σk_3 sind irgendwelche in Betracht kommenden Konstanten. Beide Faktoren (chemische Reaktion, physikalische Diffusion) müssen sich nun so übereinanderlagern, daß die Resultante v Null wird, sobald eine der Komponenten verschwindet, daß aber die Grenzgleichungen I und IIb eintreten, sobald eine der Geschwindigkeiten praktisch unendlich wird. Die resultierende Geschwindigkeit ist von den Komponenten gleich abhängig.

Dies geschieht, wenn wir

$$\text{IIIa.} \quad v = K v_1 v_2$$

setzen, wobei K ein Proportionalitätsfaktor ist, der eine beliebige endliche Zahl darstellt, solange v_1 und v_2 endlich sind oder verschwinden, der aber gleich Null wird, sobald einer der Geschwindigkeitsfaktoren unendlich ist.

In diesem Falle ist IIIa unbestimmt und es treten die Grenzgleichungen I und IIb auf.

Wir haben also, wenn wir v durch $\frac{dx}{dt}$ messen, wie dies für solche Geschwindigkeiten geschieht, und die Werte für v_1 und v_2 einsetzen:

$$\text{IIIb.} \quad \frac{dx}{dt} = K(k_1 \pi_1 \pi_2)[k_2 - \Sigma k_3 f(x)].$$

Durch Integration dieser Gleichung zwischen den Grenzen x_1 und x_2 erhalten wir die allgemeine, endliche Beziehung für unser System.

Meist kann man in erster Annäherung eine Verzögerung der Menge x der verzögernd wirkenden Substanz proportional sehen. Versuchen wir dies, so erhalten wir:

$$\text{IIIc.}\quad \frac{dx}{dt} = K \cdot k_1 \cdot \Sigma k_3 \cdot \pi_1 \cdot \pi_2 \left(\frac{k_2}{\Sigma k_3} - x\right).$$

Für Reaktionen im absoluten Ammoniak ist π_1, der Partialdruck des Ammoniaks konstant, ebenso natürlich π_2.

Setzen wir $K \cdot k_1 \cdot \Sigma k_3 \cdot \pi_1 \cdot \pi_2 = k$

und $$\frac{k_2}{\Sigma k_3} = a,$$

so haben wir: $$\text{IIId)}\quad \frac{dx}{dt} = k(a-x),$$

die Gleichung, die für echte Säuren (resp. Basen) im absoluten Ammoniak angewandt wurde.

Für Reaktion im verdünnten äquivalenten Ammoniak ist π_1 der Partialdruck des Ammoniaks nicht konstant.

Vielmehr ist der Partialdruck, wenn er zur Zeit $t = 0$ gleich p ist, zur Zeit t, wo x ccm absorbiert sind, gleich $p\frac{a-x}{a}$, wobei a die nach $t = \infty$ absorbierte Ammoniakmenge ist.

Es wird also aus IIIc:

$$\frac{dx}{dt} = Kp\pi_2 k_1 k_3 \left(\frac{a-x}{a}\right)\left(\frac{k_2}{\Sigma k_3} - x\right).$$

Nun ist aber $$\frac{k_2}{\Sigma k_3} = a.$$

Also: $$\text{IVa.}\quad \frac{dx}{dt} = Kp\pi_2 k_1 k_3 \frac{(a-x)^2}{a}$$

oder setzen wir jetzt: $$\frac{Kp\pi_2 k_1 k_3}{a} = k'.$$

$$\text{IVb.}\quad \frac{dx}{dt} = k'(a-x)^2,$$

die Gleichung, die für die Reaktion im gleichmolekularen verdünnten Ammoniak gebraucht wurde.

Die Gleichungen IIId und IVb gelten zunächst für echte Säuren. Nicht berücksichtigt sind in obiger Ableitung, namentlich in IV, die Gegenreaktionen.

Sie treten auf, wenn das Gleichgewicht

$$XOH + NH_3 \rightleftarrows XONH_4$$

merklich nach der linken Seite verschoben ist. Sie fallen weg bei den Gleichungen für absolutes Ammoniak. Die Gleichungen für verdünntes äquimolekulares Ammoniak werden etwas andere, indem in die Differentialgleichung ein neues lineares Glied für x eingeht, doch kann ich, da diese Reaktion verhältnismäßig selten verwandt worden ist, auf deren Diskussion verzichten.

Für Pseudosäuren sind die Ableitungen genau dieselben. Es muß allerdings in I eine auf die Umlagerung bezügliche Konstante eingeführt werden, doch ändert diese nur die Geschwindigkeit, nicht den Charakter der Reaktion. Dies gilt sowohl für die Reaktionen im absoluten, wie im verdünnten Ammoniak.

Es ergibt sich also als Resultat:

Die von Pinoff, Lloyd und Moore ermittelten Reaktionsverläufe lassen sich für echte Säuren resp. Basen, unter Annahme gewiser Voraussetzungen (der Prozeß muß vor allem isotherm verlaufen), mittelst der Nernstschen Theorie deuten, doch liefert die Theorie keine Anhaltspunkte für das prinzipiell verschiedene Verhalten der Pseudosäure. Natürlich sind obige Gleichungen nur Näherungsformeln, wie dies aus der ganzen Ableitung erhellt. Wir dürfen uns nicht wundern, wenn wir bisweilen Abweichungen davon finden.

Von den von Brunner, Whitney [1]) untersuchten heterogenen Systemen unterscheidet sich das vorliegende gerade dadurch, daß die beiden Vorgänge „Übertritt durch die Grenzfläche“ und „chemische Reaktion in der Phase“ hier meßbar sind, während sie bei jenen unendlich schnell verlaufen; dagegen ist die bei

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 23, 689 [1897].

ihnen Ausschlag gebende „Diffusion von Stoffen zur Grenzfläche und von ihr weg" bei uns unmeßbar schnell geworden. Am meisten scheint unser System dem von Stock und Guttmann[1]) untersuchten zu ähneln, so verschieden auch die chemischen Vorgänge (Zersetzung von Antimonwasserstoff und Bildung von Ammonsalzen) zu sein scheinen.

Bei Stock und Guttmann spielen der Übertritt durch die Grenzfläche resp. die chemische Reaktion in der Gasphase eine wichtige Rolle, auch erhielten sie logarithmische Abhängigkeit der zersetzten Mengen von der Zeit. Allerdings ist die Diskussion über die Kinetik dieses heterogenen Systems noch nicht abgeschlossen.[2])

II. Folgerungen durch Diskussion der allgemeinen Gleichung.

Die oben gegebene Ableitung, die doch immerhin eine Reihe hypothetischer Momente enthält, gewinnt erst Wert durch die Folgerungen, die aus ihr gezogen und die durch die Erfahrung bestätigt werden können.

1. Die Gleichungen sind Näherungsformeln, entstanden durch Superposition verschiedener Vorgänge. Es ist von vornherein denkbar und wird durch den Versuch bestätigt, daß einer von diesen Vorgängen anderen gegenüber praktisch vernachlässigt werden kann. Es ergibt sich folgendes:

a) Die Reaktionen im verdünnten Ammoniak können nach Gleichungen I. Ordnung[3]) verlaufen. (Beispiele: Benzoesäure,

---

[1]) B. B. 37a, 901.

[2]) Stock und Guttmann, B. B. 37, 1957; Max Bodenstein, Zeitschr. phys. Chem. L, 611 [1905].

[3]) Die durch $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ wiedergegebene Reaktion sei der Kürze halber als Reaktion I. Ordnung bezeichnet, obwohl ich mir bewußt bin, daß dies im heterogenen Systeme eigentlich unstatthaft ist. Man darf damit keine Anschauung über die Zahl der reagierenden Moleküle verbinden (cf. Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 1904, 54).

1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester.) Die namentlich bei letzterem beobachteten, auffallend gut ausgeprägten Konstanten lassen sich wohl dadurch erklären, daß der nur näherungsweise richtige Diffusionsfaktor aus der Gleichung herausgefallen ist.

b) Reaktionen 0. Ordnung (d. h. Reaktionen nach der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k$) können bei im absoluten Ammoniak verlaufenden Additionen auftreten und zwar bei Substanzen mit hohem Partialdrucke des Ammoniaks, wobei die Ammonverbindung leicht durchlässig ist. Solche Substanzen sind gewisse Metallammoniakate. So treten beim Glykokollkupfer im absoluten Ammoniak vollkommen lineare Reaktionsverläufe auf, doch sollen diese Reaktionen wegen ihrer sonstigen abnormen Natur in einer besonderen Arbeit abgehandelt werden.[1])

2. Die Ableitung gibt uns einen Schlüssel für das vermeintliche, abweichende Verhalten der Pseudosäuren resp. -Basen. Pinoff berechnete den Wert a in der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ überhaupt nicht. Er nahm einen Mittelwert (23,5 ccm) für alle Reaktionen an. Solange Temperatur und Druck konstant sind, ist das richtig, sobald diese aber schwanken, und Schwankungen sind unvermeidlich, lassen sich die Folgen gar nicht übersehen, so daß diese Resultate bedeutend an Wert verlieren.

Lloyd und Moore haben aus den Anfangsbedingungen (Druck, Temperatur, Substanzmenge) den Endwert berechnet. Ein solches Verfahren ist bei Berechnung von Reaktionsverläufen nie einwandfrei.[2])

Nach der obigen Ableitung ist es direkt falsch. Wie die Gleichungen lehren, ist der Wert a eigentlich ein Quotient $\frac{k_2}{\Sigma k_3}$ (siehe pag. 15), der wohl mit dem berechneten Wert nahe zusammenfallen kann; dies aber keineswegs muß. Wie der Versuch lehrt, ist das überhaupt meist gar nicht der Fall.

---

[1]) H. Ley und G. Wiegner, Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, pag. 585.

[2]) Ostwald, Verwandtschaftslehre II[2], pag. 210.

Leider gibt Lloyd nie das beobachtete Endvolum, ebensowenig Druck und Temperatur an. Ich war also auf T. S. Moores und meine eigenen Beobachtungen angewiesen. Wie die im speziellen Teile gegebene Tabelle zeigt, betragen die Abweichungen im Mittel ca. 1,5 ccm. Sie schwanken zwischen 0,01 und 5,24 ccm.

3. Die Ableitung zeigt, daß bei gleichen äußeren Bedingungen (gleicher Temperatur, gleichem Druck, gleichem Ammonsalz) eine echte Säure schneller addieren muß, als die entsprechende Pseudosäure, eine Tatsache, die bei allen nebeneinander beständigen, desmotropen Verbindungen bestätigt wurde. (Es wurden untersucht die aci- und pseudo-Formen von 1-Phenyl-5-oxy-1-2-3-triazol-4-carbonsäuremethylester, Oxymethylenkampher, Benzoylkampher, Dioxydibenzalaceton und Dibenzoylaceton, ferner baso- und pseudo-m-Nitro-p-acettoluid.) So prägnante Unterschiede in der Reaktionsordnung, wie Pinoff und Lloyd fanden, habe ich nicht konstatieren können, wohl aber addierten die echten Formen ohne Ausnahme schneller als die Pseudoformen, obwohl die Geschwindigkeitsdifferenzen nicht immer ganz außerhalb der sehr großen Versuchsfehler lagen.

III. Kritik der Versuchsanordnung bei Pinoff, Lloyd und Moore. Diskussion ihrer Resultate.

a) Äußere Versuchsbedingungen.

1. Druck.

Was die Konstanz des Druckes betrifft, so ist diese wohl einigermaßen dadurch bei den Eudiometerversuchen gewahrt, daß man das Eudiometer möglichst oft nachrückt. Die kleinen Druckdifferenzen, die auch dann noch bestehen, haben, wie sich zeigen läßt, relativ geringen Einfluß.[1])

---

[1]) Die Integration der Gleichung, die man für die Geschwindigkeit bei Annahme eines stetig sinkenden Druckes erhält, wurde durchgeführt; doch wird die Endformel derartig kompliziert, daß eine Rechnung nach ihr höchst langwierig sein würde.

2. Temperatur.

Anders ist es mit der Temperaturkonstanz beschaffen. Wohl konnte ich in einem dazu geeigneten Zimmer bei nicht zu langer Versuchsdauer die Außentemperatur auf 0,3° konstant erhalten. Es ist aber unmöglich, die durch die oft recht beträchtliche Wärmetönung der Reaktion entstehende Temperatursteigerung bei schnell verlaufenden Prozessen hintanzuhalten. Wie gewaltig die Wärmetönungen schwanken, zeigen folgende Zahlen:

Kristallisiertes p-Toluidin + gasförmige Salzsäure entwickeln 23650 cal. Harnstoff + Salzsäure 165 cal.[1])

Berechnet man nach Kopp[2]) die spezifische Wärme des p-Toluidins zu 0,337 und setzt die von Jenenser Glas 0,19, so würde die Temperatur um 41° steigen, falls keine Wärme durch Leitung und Strahlung verloren ginge.

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß diese Temperatursteigerung, namentlich im Anfange der Reaktion im engverschlossenen Rohre ausgeglichen werden kann.

Für Reaktionen, die mit hohen Wärmetönungen verlaufen, wird man also nur in Ausnahmefällen Konstanten aus den Gleichungen erhalten, nämlich nur dann, wenn sich Wärmeleitung und -Strahlung einerseits und Reaktionswärme andrerseits so kompensieren, daß die Temperatur annähernd konstant bleibt.

Von 12 Versuchen, mit Benzoesäure unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Mengen Glaspulver, verschieden hergestellte Präparate) angestellt, ergab nur ein einziger gute Konstanten.

Man erhält steigende oder sinkende Werte, je nachdem nach Verlauf einer gewissen Zeit der eine oder der andere Faktor überwiegt.

Da der Hauptteil der Wärmeabfuhr durch Leitung vermittelt wird, diese aber von den Kontaktflächen des Röhrchens mit Glas und Quecksilber abhängt, so sieht man, daß selbst

[1]) Jul. Thomsen, Thermochem. Untersuch. 1882 I, 410.

[2]) Annal., Suppl. 3, 359.

die Lage des Röhrchens im Eudiometer von Einfluß werden kann und daß Schwankungen im Reaktionsverlaufe selbst bei gleichen Substanzen vorkommen müssen.

Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstante größer als 0,05 ist (für Reaktionen im absoluten Ammoniak), scheinen nur in Ausnahmefällen isotherm zu verlaufen. Die anderen Reaktionen verlaufen, wenn die Wärmetönung nicht gar zu groß ist, nach einer gewissen Zeit leidlich isotherm, obwohl auch bei ihnen manchmal keine Konstanten zu erhalten waren.

3. Ablesefehler.

Sehen wir zunächst vom Anfangs- und Endpunkte der Reaktion ab, so beträgt der Ablesefehler im Eudiometer 0,1 ccm, bei langsam verlaufenden Reaktionen kann man sogar bis auf 0,05 ccm ablesen.

Außer den Eudiometern benutzte Pinoff für seine Untersuchungen von Substanzen im überschüssigen verdünnten Ammoniak einen Apparat, der auf der Messung von Druckdifferenzen beruhte.[1]) Von diesem Apparate behauptet er, daß die Ablesungen auf mindestens 0,1 ccm genau seien.

Daß die Ablesung unmöglich diesen Grad der Genauigkeit erreichen kann, zeigt folgende Überlegung:

Benutzt wurde ein Scheidetrichter von 1150 ccm Inhalt. Absorbiert werden im ganzen 23,5 ccm. Dies verursacht eine Druckdifferenz von 15,5 mm bei den gegebenen Dimensionen des Scheidetrichters. Die Absorption von 1 ccm bewirkt eine Druckdifferenz von 0,66 mm. Genauer kann man mit bloßem Auge ohne andere Hilfsmittel als einen Schieber zur Vergleichung der Quecksilbermeniszen nicht ablesen. Durch das Nachschütten von Quecksilber aus einer Höhe von. ca 1 m wird die Ablesung nicht genauer; ebenso kann man wegen der entstehenden Erschütterungen des Meniskus nicht einmal auf 1 ccm genau ablesen. Die bedeutenden Fehler, die Pinoffs Zahlen anhaften, werden im speziellen Teile direkt nachgewiesen werden. Moore, der bereits die Fehler an Pinoffs

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 48; 299 [1904].

Apparat erkannte, glaubt, daß der Apparat besser funktionieren würde, wenn eine Einrichtung zur leichteren Einstellung des Quecksilbers angebracht würde.

Ich habe dies dadurch versucht, daß ich das Quecksilber aus einer hochgestellten Birne, die am Knie mit beiden Manometerröhren kommunizierte, zufließen ließ. Da das Quecksilber von unten nachdringt, wird jedes Schwanken vermieden, und die Einstellung geschieht schneller und sicherer. Aber trotz dieser Verbesserung wird aus dem oben angeführten Grunde die Ablesung höchstens auf 1 ccm genau. Um die Druckdifferenzen bemerkbarer zu machen, wurde statt Quecksilber Paraffin verwandt. Doch erwies sich auch dies als unzweckmäßig. Das dickflüssige Paraffin adhärierte an den Glaswänden und machte eine rasche Einstellung unmöglich. Außerdem absorbierte das Paraffin, obwohl es vollkommen trocken und indifferent war, doch bemerkbare Mengen Ammoniak.

Nun könnte man ja die Ablesung des Quecksilbermeniskus derart verfeinern, daß sie auf 0,1 mm genau ist; doch müssen dann auch alle Gummistopfen und Kautschukverbindungen durch Glasteile ersetzt werden, da nachweislich Gummi und Kautschuk beträchtliche Mengen Ammoniak lösen,[1]) was bei einer genauen Druckmessung berücksichtigt werden muß. Dadurch würde aber der Apparat außerordentlich kompliziert. Nach meinen Erfahrungen ist es überhaupt nicht nötig, einen derartigen für Reaktionen mit annähernd konstanten Ammoniakdruck erforderlichen komplizierten Apparat zu benützen; denn sein Hauptvorzug besteht bloß darin, daß die Reaktion viel langsamer verläuft und dadurch zu starke Erwärmung und Abweichung von der Isotherme vermieden wird, was aber in gleichem Maße für die genaueren und einfacheren Versuche mit verdünntem Ammoniak im Eudiometer gilt.

Mangelhaft war bei den bisherigen Eudiometerversuchen die Feststellung der Nullpunkte (Anfangs- und Endpunkt) der Reaktion. Der Endpunkt ist mit einem Fehler von 1,5 ccm behaftet, wie oben (pag. 19) gezeigt wurde. Auch bei der Fest-

---

[1]) **Horstmann**, B. B. IX, 749 [1876].

stellung des Anfangspunktes können Fehler unterlaufen. Pinoff beobachtete den Anfangspunkt, indem er das Substanzröhrchen im gefüllten Eudiometer emporsteigen ließ, das Eudiometer sofort senkte und den Anfangspunkt notierte. Auf diese Weise kann jedoch ein ganz beträchtlicher Fehler entstehen. Da in der 1. Minute von starken Säuren bereits ca. 2,5 ccm absorbiert werden, so kann der Fehler im Anfangspunkt wohl oft 0,5 ccm betragen. Was diese Fehler für Wirkungen auf die Resultate haben müssen, wird unten gezeigt werden.

4. Vorbereitung des Ammoniaks und der Substanz.

Pinoff und T. S. Moore entnahmen das Ammoniak einer Bombe. Ich habe auch aus wässeriger Lösung entwickeltes Ammoniak verwendet, das absoluter und reiner war; doch fand sich kein prägnanter Unterschied. Das Ammoniak bezw. die Salzsäure, über deren Trocknungsmethoden sich keine Angaben finden, wurde von mir auf verschiedene Art getrocknet, was jedoch keinen merklichen Unterschied bei echten Säuren ergab.

b) Folgen dieser Fehler bei Anwendung der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}.$$

Der Unterschied zwischen echten und Pseudo-Säuren beruht, wie eingangs erwähnt, darauf, daß echte Säuren nach der Gleichung I. Ordnung Konstante ergeben, während Pseudosäuren „Inkonstante“ zeigen. Dasselbe gilt für echte und Pseudobasen. Ein analoges Gesetz gilt für die Reaktionen im verdünnten Ammoniak- resp. Salzsäuregas. Es fragt sich nun, worin besteht die Inkonstanz und ist es sicher nachgewiesen, daß sie durch Änderung der chemischen Beschaffenheit der Körper bedingt ist?

Die Inkonstanz der Absorption bei Pseudo-Säuren resp. -Basen besteht lediglich in stetig sinkenden oder steigenden Werten, also in sogenannten „Gängen“.

Diese Gänge können aber ihre Ursache auch in den durch die Fehler in den Anfangspunkten hervorgerufenen Abweichungen haben. Selbst bei Säuren, deren Absorption ideal nach der Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ verläuft, können sie auftreten infolge von Fehlern im Anfangs- und Endpunkte.

Ich habe Rechnungen mit idealen Reaktionsverläufen angestellt, indem ich x nach der Formel

$$x = a - \text{num} \log [\log a - kt]$$

für verschieden großes k berechnete. Es ergab sich als Resultat, daß bei Säuren von der Stärke 0,5—0,1 eine Abweichung in a von 0,5 ccm genügt, um die Konstanz vollkommen zu vernichten (siehe Tab. für Oxalsäure im speziellen Teile). Die Ablesefehler in den x-Werten [$\pm$ 0,05 ccm] können die Gänge nicht verdecken. Ein zu groß in die Rechnung eingeführtes a bewirkt stetiges Fallen, ein zu kleines stetiges Steigen der k-Werte. Je kleiner k wird, desto geringer wird der Gangfehler, doch ändert sich durch einen Fehler von 1,5 ccm (der gewöhnliche Fehler in a) der k-Wert einer Säure von der Stärke 0,005 während der Absorption der ersten 19 ccm noch immer um über 20 %. Bis zu den Substanzen mit den schwächsten Affinitätskonstanten wird mithin die Diagnose höchst unsicher.

T. S. Moore und Lloyd sind sich dieser Schwäche bei der Berechnung ihrer Konstanten scheinbar bewußt geworden.[1]) Deshalb schlug T. S. Moore vor, aus der Rechnung die Absorption während des ersten Zeitraumes auszuschalten und die Rechnung erst nach ungefähr 5 Minuten zu beginnen. Das umgeht aber nicht die Schwierigkeit. Der Effekt ist dann oft der, daß durch Variation des Nullpunktes ganz verschiedene Kurven entstehen und man nun erst recht nichts über Konstanz bezw. Inkonstanz sagen kann (vergl. m-Nitro-p-Toluidin im speziellen Teile pag. 32).

[1]) Häufig treten auch in den k-Werten Maxima und Minima auf die sich so deuten lassen, daß wohl a richtig eingesetzt wurde, aber x mit einem konstanten Fehler behaftet war.

Starke Schwankungen in den Absorptionsverhalten zeigten sich auch bei meinen eigenen Versuchen, so bei Bernsteinsäure und Acetanilid, die, obgleich beide keine Pseudoformen sein können, doch nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

trotz zahlreicher Versuche keine Konstanten, sondern immer Gänge ergaben. Auch beim Alizarin erschienen teils sinkende, teils steigende, teils auch konstante Werte. Hieraus folgt, daß in unserem Falle die Form

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

zur Berechnung ungeeignet ist. Da es sich bei uns vor allem darum handeln muß, Gänge für die echten Formen möglichst auszuschließen, ist sie völlig zu verwerfen. Schon Brunner[1]) weist darauf hin, daß die Integration der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

zwischen einem festen Nullpunkt und dem jeweiligen Punkt oft unzweckmäßig ist. Es werden alle Fehler, mit denen die Bestimmung des Anfangspunktes behaftet ist, ständig mitgeschleppt. Viel geeigneter ist eine Form, nach der die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

über ein ständig wechselndes Intervall (x_1, x_2) integriert wird. Es wird dann:

$$k = \frac{1}{t_1 - t_2} \ln \frac{a-x_2}{a-x_1}$$

oder

$$k = \frac{1}{t_1 - t_2} \log \frac{a-x_2}{a-x_1},$$

indem wir, wie bisher, dekadische Logarithmen verwenden.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 63 [1904], ferner besonders Stock und Guttmann, B. B. 37a, 901. Allerdings ist nicht recht verständlich, warum Stock und Guttmann die Formel

$$v = \frac{2(x_1 - x_2)}{(t_2 - t_1)\ (x_1 + x_2)}$$

verwenden, die bloß näherungsweise richtig ist. Die genaue Formel ist ebenso einfach und für die log. Berechnung noch bequemer.

Diese Gleichung gibt den wahren Reaktionsverlauf viel getreuer wieder, obgleich die absolute Konstanz infolge des größeren Einflusses der Ablesefehler schlechter ist.

Alle Schwankungen im Reaktionsverlaufe kommen in k zum Ausdruck und werden weniger leicht durch im Anfange vorhandene konstante Fehler verdeckt.

c) Diskussion der Resultate Lloyds und Pinoffs.

Ich habe nun zunächst die von Lloyd in seiner Dissertation[1]) für Pseudobasen gegebenen Tabellen (siehe einige im speziellen Teile) umgerechnet nach der über ein Intervall mit beständig wechselnden Grenzabszissen integrierten Form. Leider gibt Lloyd die genauen Werte von a nicht an, doch kann man sie rechnerisch aus den Tabellen allerdings nur mäßig genau extrapolieren.

Es fanden sich für alle Pseudobasen innerhalb der allerdings recht gewichtigen Ablesefehler Konstanten. Daraus folgt, daß die von Lloyd untersuchten Pseudobasen steigende oder sinkende Werte zeigen, nicht infolge ihrer chemischen Konstitution, sondern infolge rein formaler Gangfehler. Schaltet man solche Fehler (durch Anwendung der Formel mit variabeln Anfangs- und Endpunkten) aus, so erhält man auch für die von Lloyd untersuchten Pseudobasen Konstanten.

Von den von Pinoff untersuchten Substanzen gaben Oxyazobenzol und Phenylharnsäure Konstanten. Ferner untersuchte Pinoff von typischen Pseudosäuren im absoluten Ammoniak: Cyanursäure, o-Nitrophenol, ψ-Violursäure, Nitrourethan und ψ-Barbitursäure. Für Cyanursäure fanden sowohl T. S. Moore als auch ich Konstanten im 100%igen Ammoniak. Die noch übrig bleibenden Pseudosäuren addieren die berechnete Ammoniakmenge nach Pinoff innerhalb der ersten drei Minuten. Aus derartig schnell verlaufenden Absorptionen läßt sich mit Sicherheit nichts folgern.

Es verbleiben noch die Untersuchungen von T. S. Moore im absoluten Ammoniak. Für Cyanursäure, Pikrinsäure und

[1]) Lloyd, Diss., pag. 58ff.

p-Nitrophenol fand Moore, obwohl sie Pseudosäuren sind, Konstanten. Dafür, daß in den Fällen, wo die alte Formel sinkende Werte ergab, nach der modifizierten Konstanten erhalten werden, wird im speziellen Teile ein Beispiel gegeben werden.

Legt man der Berechnung der Reaktionsverläufe die über ein Intervall integrierte Formel zu Grunde, so ist ein Unterschied zwischen echten und Pseudosäuren in ihrem Verhalten gegen Ammoniak kaum zu bemerken.

Auch rein experimentell bin ich zu dem oben abgeleiteten Resultat gekommen; denn bei ca. 100 Ammoniak- resp. Salzsäureadditionen konnte bei Anwendung der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log. \frac{a}{a-x}$$

kein prägnanter Unterschied konstatiert werden. Vor allem zeigten eben auch echte Säuren und Basen Gänge, was ja nach den voranstehenden Ausführungen höchst wahrscheinlich sein muß.

Nur bei Untersuchung nicht tautomerer, sondern zweier isomerer Wasserstoffverbindungen ist ein Unterschied aufgefunden worden, jedoch bloß hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit, nicht hinsichtlich der Reaktionsordnung.

IV. Vorschlag zu einer ev. Abänderung der Versuchsansordnung.

Später[1]) wurde ein Apparat konstruiert, der sich vielleicht in mancher Hinsicht besser eignet, die Reaktionen zwischen festen Körpern und Gasen zu studieren. Man kann an ihm den Anfangspunkt der Reaktion schärfer festlegen, die Luftdiffusion ausschließen, die Wärmetönung des Vorgangs verfolgen und die Substanz schneller und genauer einfüllen und besser trocknen. Mit diesem Apparate habe ich zu einem

[1]) Siehe den 2. Teil der Arbeit.

anderen Zwecke viele Additionen vorgenommen. Im Prinzipe waren die Ergebnisse dieselben, sie unterschieden sich nur quantitativ, nicht qualitativ von den Eudiometerversuchen. Ich glaube daher nicht, daß man mit diesem Apparate zu einem wesentlich anderen Ergebnisse wie bei obigen Versuchen kommt.

V. Zusammenfassung.

α) Es wurde zunächst versucht, die Reaktionsgleichungen auf Grund der Nernstschen Hypothese verständlich zu machen. Aus den abgeleiteten Formeln folgte:

1. Nur isotherme und isopiestische Prozesse gehorchen den oben abgeleiteten Gleichungen.
2. Die „Ordnung“ der Reaktion ist keineswegs so, daß im verdünnten Ammoniak nur Reaktionen II., im absoluten nur solche I. Ordnung auftreten, sondern es finden Übergänge statt.
3. Den Rechnungen darf nicht ein berechneter, sondern muß ein beobachteter Endwert zu Grunde gelegt werden.
4. Echte und Pseudosäuren unterscheiden sich nicht durch die „Ordnung“, sondern nur durch die Geschwindigkeit der Reaktion.

β) Die berechneten und tatsächlich beobachteten Werte weichen ganz beträchtlich von einander ab. Bei Einsetzung der für a berechneten Werte werden die Reaktionsverläufe durch unkontrollierbare Anfangsfehler getrübt.

Die Form $$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

ist zur präzisen Diagnose von echten und Pseudosäuren (resp. -Basen) unzulänglich, da sie selbst bei Körpern, die genau nach der Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

addieren, sinkende oder steigende Werte geben kann infolge der innerhalb der Versuchsfehler liegenden Abweichungen im Anfangswerte a.

γ) Diese konstanten Fehler werden nach Möglichkeit ausgeschaltet durch Benutzung einer zwischen variabeln x-Werten integrierten Formel. Nach dieser Formel ergeben sich aus Lloyds, Pinoffs, ferner aus den meisten von Moores und und meinen Versuchen Konstante, ein Beweis, daß der Unterschied zwischen echten und Pseudoverbindungen auf rein äußerlichen Gangunterschieden, nicht aber auf chemischer Konstitutionsverschiedenheit beruht.

δ) Eine Kritik der Versuchsanordnung und des Apparates von Pinoff im verdünnten, überschüssigen Ammoniak lehrte, daß die Fehler ca. 20mal so groß sind als bei den Eudiometerversuchen, und daß die mit diesem Apparate gewonnenen Resultate nur geringen Wert besitzen.

Die Zusammenfassung des obigen ergibt:

Eine Diagnose von echten und Pseudoformen auf Grund der Ammoniakaddition nach Pinoffs Vorschrift ist theoretisch und praktisch bei der bisherigen Versuchsanordnung unmöglich.

Nur neben einander beständige, isomere Wasserstoffverbindungen (siehe spez. Teil pag. 52) kann man durch ihren verschiedenen Geschwindigkeitsgrad unterscheiden, wobei stets der echten Säure die größere Geschwindigkeit zukommt als der Pseudosäure; doch besitzt dieser Unterschied deshalb wenig Wert, weil gerade in diesem Falle bekanntlich andere genauere Methoden zur Unterscheidung von echten und Pseudosäuren zur Verfügung stehen.

B. Spezieller Teil.

Zunächst seien spezielle Daten gegeben, die sich auf das Versuchsmaterial der bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten stützen, alsdann sollen im Zusammenhange kurz meine eigenen Experimente wiedergegeben werden.

I. Spezielle Daten aus den Versuchen Lloyds, Moores und Pinoffs.

a) Differenz der beobachteten und berechneten Werte von a.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten des absorbierten Ammoniakvolumens a zeigt folgende Tabelle, die den unveröffentlichten Aufzeichnungen T. S. Moores entnommen ist. Die Beobachtung geschah meist nach 24 Stunden, einer Zeit, die hinlänglich zureichend ist, um den Endzustand auf ca 1 % zu erreichen.[1])

Substanz:	a ber.:	a beob.:	Differenz:
Antibenzaldoxim	24,45	23,80	— 0,65
Hexanitrodiphenylamin .	47,10	47,40	+ 0,30
Phtalsäure	23,45	23,00	— 0,45
Oxalsäure	23,80	23,10	— 0,70
Weinsäure	23,64	21,40	— 2,24
Zitronensäure	23,51	23,20	— 0,31
Nitrosoorcin	23,45	23,50	+ 0,05
Nitrosoorcinmethyläther .	23,56	24,10	+ 0,54
p-Nitrophenol	36,07	35,20	— 0,87
o-Nitrokresol	23,93	22,90	— 1,03

[1]) Ostwald, Verwandtschaftslehre II, 2, 210.

Salol	23,90	20,88	— 3,02
o-Nitrobenzoesäure . . .	24,10	24,11	+ 0,01
p-Nitrobenzoesäure . . .	47,80	47,00	— 0,80
m-Oxybenzoesaures Äthyl .	24,12	18,88	— 5,24
p-Oxybenzoesaures Äthyl .	24,56	23,60	— 0,96
p-Oxybenzophenon . . .	23,25	21,45	— 1,80.

Von den 16 Beispielen wurde a 13 mal zu hoch berechnet. 4 mal wurde mehr absorbiert als berechnet war. Die Abweichung betrug im Mittel 1,20 ccm, die Abweichung nach unten 1,57 ccm.

Wichtig ist ferner, daß man nicht einmal für ein und dieselbe Substanz konstante Endvolumina erhält. So absorbierte Acetanilid unter sonst gleichen Bedingungen: In 100 % HCl:

21,57 ccm	bei 763,3 mm	und 5,9° [1])	}	statt 22,32 ccm berechnet.
22,62 „	„ 761,75 „	„ 5,25°		
20,68 „	„ 768,7 „	„ 5,3°		

Der berechnete a-Wert ist natürlich in allen 3 Fällen gleich. Die beim Versuche erhaltenen Abweichungen sind recht verschieden. Es ist klar, daß man sich bei Einsetzung eines berechneten Wertes ganz beträchtlich vom wirklichen Reaktionsverlauf entfernt und daß man bei den verschieden großen Abweichungen selbst für ein und dieselbe Substanz ganz abweichende Reaktionskurven erhalten muß.

b) Die Rechnung von verschiedenen Anfangspunkten aus.

Daß die Rechnung nach der Formel $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ von verschiedenen Anfangspunkten aus, wie sie T. S. Moore vorschlug, manchmal verschiedene Reaktionsverläufe ergibt, zeigen folgende Tabellen, die der Dissertation Lloyds, pag. 59, entnommen sind.

---

[1]) Um vergleichbare Werte zu erhalten, sind obige Zahlen auf 760 mm und 0° reduziert.

Addition von HCl an m-Nitro-p-Toluidin.

t Min.	k von der 3. Min.	k von der 4. Min.	k von der 5. Min.	k von der 6. Min.	k von der 9. Min.
3	0,0169	—	—	—	—
4	0,0163	0,0155	—	—	—
5	0,0162	0,0159	0,0163	—	—
6	0,0156	0,0148	0,0145	0,0127	—
7	0,0151	0,0144	0,0140	0,0129	—
8	0,0149	0,0142	0,0139	0,0130	—
9	0,0149	0,0143	0,0140	0,0134	0,0146
10	0,0146	0,0140	0,0137	0,0132	0,0134
12	0,0141	0,0133	0,0132	0,0127	0,0166
14	0,0139	0,0132	0,0130	0,0127	0,0150
16	0,0136	0,0130	0,0128	0,0125	0,0141
18	0,0135	0,0129	0,0127	0,0124	0,0136
20	0,0133	—	0,0126	0,0124	0,0133
23	0,0130	—	—	—	—
26	0,0129	—	—	—	—
30	0,0127	—	—	—	—
34	0,0126	—	—	—	—
39	0,0124	—	—	—	—

Also bloß, wenn man die Rechnung nach der 3. Minute beginnt, erhält man kontinuierlich sinkende k-Werte, sonst findet man mehr oder minder gute Konstanten, besonders beim Beginne der Rechnung in der 6. Minute hätte Lloyd die Substanz als echte Base nach dem bisherigen Verfahren ansprechen müssen. Es ist dies ein Beispiel dafür, daß das Sinken der Werte der Änderung der chemischen Konstitution zugeschrieben wurde, ohne daß der zunächst näher liegende Einwand, daß es bloß ein äußerer Gangfehler sei, widerlegt wurde.

c) Die Rechnung nach der über ein Intervall integrierten Formel.

α) Tabellen von Lloyd.

Nach der zwischen beständig wechselnden Abszissen integrierten Form erhält man für die eben erwähnte Reaktion Konstante.

t Minuten [1]	k aus $\frac{1}{t_2-t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2}$	
4	0,0163	
5	0,0127	
6	0,0130	
7	0,0134	
8	0,0146	
9	0,0122	
10	0,0125	
12	0,0125	Konstante:
14	0,0118	Mittel 0,012.
16	0,0120	
18	0,0118	
20	0,0108	
23	0,0117	
26	0,0112	
30	0,0113	
34	0,0109	

Die Konstanz mag auf den ersten Blick wohl mangelhaft erscheinen. Doch liegen die Abweichungen, wie eine Rechnung zeigt, vollkommen innerhalb des Ablesefehlers von $\pm$ 0,05 ccm, sodaß die Konstanz als befriedigend angesehen werden muß. Ein ausgeprägter Gang in den Werten ist nicht mehr zu bemerken.

Als zweites Beispiel sei die umgerechnete Tabelle für p-Nitrodimethylanilin angeführt. (Lloyd, p. 60.)

p-Nitrodimethylanilin.

t Minuten	k
5	0,0201
6	0,0155
7	0,0162

[1]) Das Intervall ist so gewählt, daß es die vorn bezeichnete und nächstfolgende Ablesung umfaßt.

t Min.	k	t Min.	k	
8	0,0143	14	0,0137	Mittel: 0,0136.
9	0,0141	15	0,0119	
10	0,0146	16	0,0113	
11	0,0133	17	0,0125	
12	0,0130	20	0,0094	
13	0,0128	23	0,0080	

Auch hier sinken die Werte nicht mehr, sondern sind von der 5. Minute an bis nahe zum Ende der Reaktion (23,10 ccm) innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Die anderen 11 Tabellen für Pseudobasen, die sämtlich umgerechnet wurden, zeigen alle innerhalb der Versuchsfehler Konstanten und seien nicht erst angeführt.

Daß die Konstanz für diese Stoffe genügend ist, zeigt ferner ein Vergleich mit einer echten Base. Der Versuch wurde von Lloyd (pag. 53) ausgeführt und nach der Formel $k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$ umgerechnet.

p-Anisidin.

t Min.	k	t Min.	k	
2	0,0342	12	0,0316	Mittel: 0,0314.
3	0,0333	13	0,0341	
4	0,0279	14	0,0282	
5	0,0305	15	0,0352	
6	0,0281	16	0,0341	
7	0,0308	17	0,0319	
8	0,0293	18	0,0337	
9	0,0314	20	0,0298	
10	0,0295	22	0,0262	
11	0,0317			

Die Konstanz bei der Addition der echten Base ist nicht besser als die bei den Pseudobasen, wie eine Berechnung der Abweichungen ergibt.

β) Tabellen von Pinoff.

Für **Pinoffs** Versuche im überschüssigen, verdünnten Ammoniak gilt folgendes: Hätte Pinoff nach der über ein Intervall integrierten Formel gerechnet, so hätte er wohl selbst die Unzulänglichkeit seines Apparates erkannt. Es seien willkürlich folgende zwei Tabellen aus der Zahl derer, die umgerechnet wurden, herausgegriffen.

Nitroharnstoff (pag. 79)		m-Nitro-p-Kresol (pag. 83)	
t Min.	k	t Min.	k
7	0,053	9	0,0198
8	0,021 ?	11	0,0205
9	0,045	13	0,0171
10	0,038	15	0,0084 ?
11	0,041	23	0,0178
14	0,057	25	0,0229
15	0,157 ?	27	0,0634 ?

Einzelne Werte, die nach der früheren Berechnungsweise ganz gut in die Tabelle passen, fallen bei der schärferen Berechnungsweise über wechselnde Intervalle total heraus, dadurch anzeigend, daß die Ablesung zu diesen Zeitpunkten vollkommen versagte. Die Fehler betragen ca. 57 %. Auch meine eignen Versuche mit Pinoffs Apparat, an dem noch einige Verbesserungen angebracht waren, zeigten kein günstiges Ergebnis.

Es wurde verschiedene Male Benzoesäure im überschüssigen, 40 %igen Ammoniak untersucht.

p = 750 mm t = 20,7° 0,25 g Glasp. a ber. 24,41 ccm			
Min.	x ccm	k aus $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$	k aus $\frac{1}{t_2-t_1}\log\frac{a-x_1}{a-x_2}$
5	3,0	0,0114	0,0165
6	3,8	0,0122	0,0194
7	4,7	0,0133	0,0046 ?
9	5,1	0,0113	0,0133
12	6,8	0,0118	0,0220 ?
14	8,5	0,0133	0,0253 ?
15	9,4	0,0141	0,0119

t Min.	x ccm	k aus $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	k aus $\frac{1}{t_2-t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2}$
17	10,2	0,0138	0,0397 ?
20	13,6	0,0177	0,0184
23	14,9	0,0178	0,0855 ?
26	16,6	0,0190	0,0235 ?
28	17,4	0,0193	0,0161
30	17,9	0,0191	0,0114
35	18,7	0,0180	0,0374 ?
38	20,0	0,0196	0,0496 ?
40	20,9	0,0221	0,0959 ?
43	22,6	0,0263	0,0507 ?
48	23,4	0,0288	

Während die alte Berechnungweise die Fehler nicht so scharf erkennen läßt, zeigt die neue, daß von den 17 beobachteten Ablesungen 10 direkt unbrauchbar sind, was aus der letzten Spalte klar ersichtlich wird. Eine Diagnose, die sich auf Werte stützt, von denen über die Hälfte unbrauchbar ist, ist natürlich ganz unsicher.

Vier andere Versuche mit Benzoesäure ergaben ebenso wenig bessere Resultate. Auf eine weitere Diskussion dieser Tabellen Pinoffs kann deshalb wohl verzichtet werden.

Von Pinoffs Eudiometerversuchen im absoluten Ammoniak ergeben die mit Oxyazobenzol und Phenylharnsäure angestellten nach der über ein Intervall integrierten Formel leidliche Konstante.

Oxyazobenzol			Phenylharnsäure		
t Min.	k		t Min.	k	
5	0,0290	Mittel: 0,0229.	14	0,0480	Mittel: 0,0438.
6	0,0247		16	0,0494	
8	0,0217		22	0,0445	
10	0,0164		26	0,0486	
16	0,0263		31	0,0347	
19	0,0193		35	0,0376	

Daß auch hier die Konstanten schlecht sind, beruht wohl darauf, daß weder Temperatur- noch Druckschwankungen berücksichtigt wurden.

Alle anderen von Pinoff untersuchten Pseudosäuren addieren außerordentlich rasch. Aus derartigen Versuchen, wie z. B. mit:

Orthonitrophenol (pag. 81)

t Min.	x ccm	k
1	7,9	0,179
2	13,0	0,177
3	17,0	0,186

kann man bei der Schnelligkeit der Addition und den sonstigen im Anfange vorhandenen Störungen nichts Sicheres folgern.

γ) Tabellen von T. S. Moore.

T. S. Moore fand für Cyanursäure, Pikrinsäure und p-Nitrophenol, obwohl es Pseudosäuren waren, Konstanten. Auch in vielen anderen Fällen, wo die alte Formel sinkende Werte ergab, wird dies nach der neuen zweifelhaft. Ich will darauf verzichten, besondere Zahlen zu geben, sondern zu meinen eigenen Versuchen übergehen.

II. Spezielle Resultate aus meinen Versuchsdaten.

a) Übersicht über die untersuchten Substanzen.

Folgende Substanzen wurden mittels der Ammoniak- resp. Salzsäurereaktion untersucht:

1. Echte Säuren.

1. Benzoesäure (23 Versuche)[1])
2. Oxalsäure (5 Versuche)
3. Bernsteinsäure (1 Versuch)
4. β-Naphtol (2 Versuche)

[1]) Leider geben Pinoff und Lloyd nicht die Zahl ihrer Versuche an. Es läßt sich deshalb nicht feststellen, aus wie vielen Additionen die angegebene Tabelle erhalten worden ist, während dies für die Beurteilung der Resultate höchst wichtig ist.

5. Oxyphenyltriazolcarbonsäureester (3 Versuche)
6. Oxymethylenkampher (3 Versuche)
7. aci-Dibenzoylaceton (1 Versuch)
8. aci-Benzoylkampher (1 Versuch).

2. Pseudosäuren.

1. Pseudophenylharnsäure (2 Versuche)
2. Alizarin (6 Versuche)
3. Pseudocyanursäure (2 Versuche)
4. Ketophenyltriazolcarbonsäureester (4 Versuche)
5. Bromformylkampher (1 Versuch)
6. Dibenzoylaceton (2 Versuche).

3. Echte Basen.

1. Acetanilid (6 Versuche)
2. p-Anisidin (1 Versuch).

4. Pseudobasen.

1. m-Nitro-p-acettoluid (2 Versuche)

2.	o-	Nitranilin	(4 Versuche)
3.	m-		(1 Versuch)
4.	p-		(1 Versuch)

b) Versuchsanordnung.

Zur Untersuchung benutzt wurden Eudiometer nach der Angabe von Pinoff. Das Ammoniak wurde, wie schon oben erwähnt, teils der Bombe entnommen, teils aus konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung entwickelt. Das Quecksilber war durch längeres Erhitzen auf 150^{0} entwässert. Kam es auf besondere Trockenheit der Apparate an, so wurde das Eudiometer in einem großen Trockenschranke auf ca. 200^{0} erhitzt. Das Fett des Abschlußhahnes, sowie das Glaspulver (zerriebenes und gebeuteltes Jenenser Bombenglas) absorbierten, wie nochmals konstatiert wurde, keine bemerkenswerten Mengen Ammoniak innerhalb der Versuchszeit. Die Temperatur des Außenraumes wurde auf $0{,}3^{0}$ konstant gehalten.

Das Ammoniak wurde durch je 2 Türme mit Natronkalk und KOH-Stangen getrocknet. Für besondere Versuche wurde mit P_2O_5 getrocknet, durch welches Ammoniak bis zur Sättigung geleitet war.[1])

Als besonders scharfes Trockenmittel benutzte ich das Gemisch von Stas,[2]) das besonders hergestellt wurde. Die Salzsäure wurde aus Kochsalz und reiner konzentrierter Schwefelsäure in einem kleinen Kölbchen entwickelt und mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Für gewisse Zwecke wurde sie auch aus geschmolzenem Salmiak im Kippschen Apparat oder aus wässeriger Salzsäure und konzentrierter Schwefeläure dargestellt.

Die Abwesenheit von Luft in den Gasen wurde durch Einleiten in Wasser und vollständige Absorption erwiesen. Zur Feststellung des Anfangspunktes wurde zuerst die durch das gefüllte Röhrchen verursachte Depression des Quecksilbers bestimmt, dann das Gas eingefüllt, dessen Volum abgelesen und das um die Quecksilberdepression vermehrte Volum als Anfangswert notiert. Auf diese Weise ist der Fehler viel geringer als bei Pinoff, Lloyd und Moore.

c) Resultate der Untersuchungen.

Von denselben seien nur einige der wichtigsten Tabellen ausführlich angeführt, von den übrigen Versuchen sind nur die wichtigsten Resultate kurz angegeben.

α) Absolute Größe der Konstanten.

Daß man kaum aus der Größe der Konstanten auf die Stärke der Säure schließen kann, zeigt sich daraus, daß ein und derselbe Stoff je nach seiner Bereitung außerordentlich verschiedene Konstanten ergeben kann, was ja nach den theoretischen Erörterungen vorauszusehen war (z. B. muß die Verteilung des Ammonsalzes einen wesentlichen Einfluß haben).

Alizarin, das als garantiert rein bezogen war und sich

---

[1]) Annalen, 299, 267 [1898].

[2]) Ann. 299, 267.

auch durch Sublimation bei 140° nach Schunk und Römer[1]) als fast rein erwies (0,58 % Verunreinigungen), war von gelber Farbe und auf nassem Wege dargestellt worden — also fein verteilt. Mit diesem Präparate ergaben zunächst 3 Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen

k = 0,0266	t = 18°	p = 754 mm
k = 0,0195	t = 19,5°	p = 753 „
k = 0,0255	t = 15°	p = 753 „

Hierauf wurde dieses Alizarin bei 140° sublimiert; es ergab:

k = 0,00211 t = 15° p = 756 mm.

Schließlich ergab ein Präparat von Kahlbaum („Alizarin sublimiert"), das sich nach dem Sublimationsverfahren als völlig rein erwies:

k = 0,00198 t = 14° p = 758 mm.

Das sublimierte Alizarin absorbiert also ca. 10mal langsamer als das auf nassem Wege bereitete.

Was für verschiedene Geschwindigkeiten selbst bei dem gleichen Präparate auftreten können, zeigen folgende Versuche mit Phenylharnsäure in 100 %igem Ammoniak, für die zufälliger Weise dasselbe Präparat wie von Pinoff benutzt werden konnte.

Phenylharnsäure nach Pinoff			Phenylharnsäure nach Wiegner p = 758 mm, t = 17°, 0,1 g Glasp., a = 23,85.		
Min.	x ccm	k	Min.	x ccm	k
11	5,1	0,00956	1	3,3	0,0646
14	5,7	0,00855	2	6,9	0,0741
16	6,1	0,00815	3	10,2	0,0808
19	7,0	0,00805	4	13,1	0,0865
22	7,5	0,00760	5	15,7	0,0932
	etc.		6	18,0	0,102
			7	20,0	0,113
			8	21,55	0,127
			9	22,70	0,149
			10	23,40	0,172

[1]) B. B. XIII, 42.

Die von mir gefundenen Werte sind ca. 10mal so groß wie die von Pinoff. Worauf der Unterschied beruht, läßt sich kaum feststellen. Ein zweiter von mir angestellter Versuch verlief wie der oben beschriebene.

Ferner ist auffallend, daß Pinoff stark sinkende, ich ansteigende Werte erhielt. Daraus geht hervor, daß die Absorption nicht, wie Pinoff meint, von der Umlagerungsgeschwindigkeit beeinflußt wird.

β) Nicht isotherm verlaufende Prozesse.

Meine zahlreichen Versuche mit Benzoesäure erweisen, daß es für manche Substanzen, die gar zu schnell und heftig addieren, unmöglich ist, Konstante zu erhalten und zwar wegen der durch die Reaktionswärme bedingten Störung. Benzoesäure, von Kahlbaum bezogen, aus Toluol hergestellt, wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und dann mehrere Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet. Sie wurde teils direkt verwendet, teils vorher nochmals sublimiert. Die Reinheit wurde durch Titration geprüft. Von den 12 Versuchen, die mit wechselnden Mengen des Glaspulvers angestellt wurden, ergab ein einziger, mit sublimierter Säure, gute Konstanten.

0,25 g Glasp. 1 Millim. Subst. t = 18,9° p = 760 mm a = 23,94 ccm

Minuten	x ccm	k	
1	3,8	0,0751	Mittel 0,0738 (1–10).
2	6,9	0,0738	
3	9,5	0,0714	
4	11,7	0,0728	
5	13,6	0,0729	
6	15,3	0,0738	
7	16,75	0,0746	
8	17,90	0,0748	
9	18,90	0,0752	
10	19,60	0,0742	
11	20,15	0,0728	
15	21,35	0,0644	
25	22,40	0,0477	

Die anderen mit Benzoesäure ausgeführten Versuche ergaben, nach beiden Formeln berechnet, sämtlich Inkonstante, teils steigende (6), teils sinkende Werte. Häufig traten auch deutlich ausgeprägte Maxima auf. Ein Unterschied zwischen auf nassem Wege hergestellter und sublimierter Benzoesäure trat nur insofern auf, als letztere etwas langsamer addierte.

γ) Spezielle Tabellen.

1. Versuche im absoluten Ammoniak.

Für das Verhalten im absoluten Ammoniak konnte auch rein experimentell deutlich nachgewiesen werden, daß oft nicht konstitutive Änderungen, sondern rein äußere Gangfehler eine gewaltige Rolle spielten. Bei Berechnung der Versuche mit Alizarin nach der Formel mit konstantem Anfangspunkte erhielt ich mehrere Male ausgezeichnete Konstante (k), andere Male auch stark sinkende und stark ansteigende Werte. Die Berechnung nach der über ein Intervall integrierten Formel ergab meist Konstanten (k_{Δ}), allerdings sind dieselben, wie untenstehende Tabelle zeigt, manchmal recht mangelhaft. Alizarin sublimiert:

0,1 g Glasp. 1 Millim. Substanz t = 15° p = 756 mm a = 23,75 ccm				0,1 g Glasp. 1 Millim. Substanz t = 14° p = 756 mm a = 23,60 ccm			
Min.	x ccm	k		Min.	x ccm	k	k_{Δ}[1]
20	1,85	0,00176		10	2,4	0,00466	
30	3,00	0,00196		15	3,4	0,00450	
40	4,00	0,00200		20	4,15	0,00420	
50	5,05	0,00208		25	4,90	0,00404	
60	5,90	0,00207		30	5,40	0,00376	0,00336
70	6,75	0,00207		35	6,00	0,00364	
80	7,50	0,00208	Mittel: 0,00211	40	6,50	0,00350	0,00379
90	8,25	0,00206		45	7,00	0,00340	
102	9,10	0,00203		50	7,40	0,00327	0,00279
110	9,85	0,00211					

[1]) Auch im folgenden Fall soll k_{Δ} die Konstanten nach der über ein Intervall berechneten Form bezeichnen.

Min.	x ccm	k		Min.	x ccm	k	k_{Δ}
120	10,5	0,00211		65	8,50	0,00292	
130	11,2	0,00213		70	8,85	0,00286	
140	11,8	0,00213		85	9,80	0,00269	0,00240
150	12,4	0,00214		95	10,35	0,00259	
160	12,95	0,00214		105	10,90	0,00251	0,00226
170	13,5	0,00214		115	11,30	0,00242	
180	13,95	0,00213		125	11,70	0,00237	0,00180
190	14,4	0,00213		135	12,15	0,00228	
200	14,9	0,00214	Mittel: 0,00211	155	12,90	0,00217	0,00199
210	15,3	0,00214		165	13,15	0,00212	0,00170
220	15,65	0,00213		∞	20,95		
230	16,0	0,00212					
240	16,3	0,00209					
250	16,6	0,00209					
320	18,5	0,00205					
435	20,5	0,00147					
∞	23,2						

Konstanten, wie sie die links stehende Tabelle aufweist und die gewiß als befriedigend zu bezeichnen sind, erhielt ich bei weiteren 3 Versuchen. Die rechts stehende Tabelle ist das Resultat eines Versuches mit demselben Alizarin unter ganz gleichen äußeren Bedingungen. Auch die (unter Zuhilfenahme des beobachteten a-Wertes) über ein Intervall berechneten Konstanten sind nicht gut. Eine dritte Serie von Versuchen mit sublimiertem Alizarin ergab endlich steigende Werte (von 0,00479 bis 0,00811).

Ein wie geringer Fehler im Endvolum a genügt, um die Diagnose unsicher zu machen und Gänge der nach der alten Formel berechneten Konstanten hervorzurufen, zeigt der folgende Versuch mit sorgfältig gereinigter und entwässerter Oxalsäure, die sich durch Titration mit Kaliumpermanganat als 99,5 %ig erwies.

In der folgenden Tabelle sind die Werte unter k_1 berechnet nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

unter Benutzung des berechneten Endvolums 23,89 ccm. Die Werte unter k_2 und k_3 sind nach derselben Formel mit Hilfe der Werte 23,5 resp. 23,1 ccm gefunden, deren Abweichung vom berechneten Werte 23,89 ccm vollkommen innerhalb der Versuchsfehler (Wäge- und Ablesefehler) liegt. So ließe sich die Abweichung von 0,79 ccm schon durch einen Wägefehler von 1,5 mg erklären, ein Fehler, der bei der hygroskopischen Beschaffenheit der Substanz und bei der Schwierigkeit der Einfüllung in das Röhrchen ganz erklärlich ist. Die Werte unter k_Δ sind nach der über ein Intervall integrierten Formel berechnet.

Oxalsäure (wasserfrei).

0,25 g Glasp. 1/2 Millim. Subst. t = 17,85° p = 759 mm a = 23,89 ccm

Minuten	x ccm	k_1	k_2	k_3	k_Δ
1	5,5	—	—	—	—
2	8,85	—	—	—	—
3	10,85	—	—	—	—
4	12,25	—	—	—	—
5	13,10	0,0690	0,0708	0,0727	—
6	13,90	0,0631	0,0648	0,0666	0,0335
7	14,60	0,0586	0,0602	0,0620	0,0316
8	15,20	0,0549	0,0565	0,0583	0,0290
9	15,70	0,0517	0,0532	0,0549	0,0257
10	16,20	0,0492	0,0508	0,0525	0,0274
11	16,60	0,0469	0,0484	0,0501	0,0232
12	17,00	0,0450	0,0465	0,0482	0,0245
13	17,40	0,0435	0,0451	0,0468	0,0260
14	17,70	0,0419	0,0434	0,0451	0,0206
15	18,00	0,0405	0,0421	0,0437	0,0216
16	18,35	0,0397	0,0412	0,0429	0,0266
17	18,60	0,0385	0,0405	0,0418	0,0201
18	18,90	0,0378	0,0394	0,0411	0,0254
19	19,15	0,0370	0,0385	0,0404	0,0223
20	19,40	0,0363	0,0379	0,0398	0,0235
21	19,65	0,0358	0,0374	0,0393	0,0249
22	19,90	0,0353	0,0370	0,0390	0,0264

Mittel: 0,0267

Minuten	x ccm	k_1	k_2	k_3	k_{Δ}
23	20,10	0,0348	0,0365	0,0385	0,0223
24	20,35	0,0346	0,0364	0,0385	0,0296
25	20,60	0,0344	0,0364	0,0386	0,0318
26	20,80	0,0342	0,0361	0,0385	0,0272
27	21,00	0,0340	0,0360	0,0386	0,0291
28	21,20	0,0339	0,0361	0,0387	0,0312
29	21,40	0,0338	0,0362	0,0390	0,0336
30	21,55	0,0336	0,0360	0,0391	0,0270
31	21,70	0,0335	0,0360	0,0393	0,0288
32	21,85	0,0334	0,0361	0,0396	—
33	22,00	0,0334	0,0362	0,0401	—
34	22,10	0,0331	0,0360	0,0401	—
36	22,35	0,0331	0,0364	0,0414	—
37	22,45	0,0330	0,0364	—	—
38	22,50	0,0325	0,0361	—	—
39	22,55	0,0321	0,0359	—	—
48	23,00	0,0298	0,0349	—	—
62	23,05	0,0234	0,0277	—	—
72	23,20	0,0214	0,0263	—	—

Mittel: 0,0267.

Wie die Tabelle ergibt, sind die Werte unter k_2 und k_3 von einem gewissen Punkte an konstant, während die Werte unter k_1 stetig sinken. Die über ein Intervall berechneten Werte sind von Anfang an konstant.

Rechnet man nach der Form

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x},$$

so ist es mithin ganz allgemein unmöglich, für Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht mit Sicherheit etwas über konstanten oder inkonstanten Reaktionsverlauf auszusagen. Die über ein Intervall berechnete Formel ergibt von Anfang an Konstanten, was, da sich die Fehler im Endvolum und die Ablesefehler ständig kompensieren, ganz erklärlich ist. Alle übrigen Versuche mit Oxalsäure werden durch die obige Unsicherheit charakterisiert.

Von den übrigen Versuchen im absoluten Ammoniak sei nur kurz deren Ergebnis angeführt:

β-Naphtol ergab 2mal nach der alten Formel höchst mangelhafte Konstanten.

0,25 g Glasp., 1 Millim. Subst., p = 756,5 mm, t = 15,5°, k = 0,0357
0,25 g Glasp., 1 Millim. Subst., p = 756,5 mm, t = 16,5°, k = 0,0602.

Bernsteinsäure ergab nach der alten Formel keine Konstanten, wohl aber nach der über ein Intervall.

0,25 g Glasp., $^1/_2$ Millim. Substanz, p = 757 mm, t = 20,05°,
k (1.—45. Min.) = 0,0463—0,0170.

Nach der Formel über ein Intervall: k = 0,0170 (13.—25. Min.).

Für Cyanursäure, die jedenfalls als Pseudosäure angesprochen werden darf, fand ich in Übereinstimmung mit T. S. Moore, im Gegensatze zu Pinoff, nach beiden Formeln Konstanten.

0,25 g Glasp., $^3/_2$ Millim. Substanz, p = 758,5 mm, t = 19,4°,
k = 0,00867 (18.—35. Min.).

Die übrigen Substanzen, die in zwei isomeren Formen, nicht nur in einer tautomeren Form vorlagen, sollen zum Schlusse im Zusammenhange behandelt werden.

2. Versuche in absoluter Salzsäure.

o-Nitranilin, von Kahlbaum bezogen und mehrere Male aus Wasser umkristallisiert, wurde 5 Tage über P_2O_5 getrocknet (Fp. 71,0 statt 71,5). Die Salzsäure wurde aus NaCl und H_2SO_4 entwickelt und durch P_2O_5 getrocknet. Die Versuche, wenn auch 10mal so langsam, ergaben doch im wesentlichen dasselbe Resultat wie die Lloyds.

Die langsamere Addition kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß ich bei einer 10° tieferen Temperatur arbeitete und die Salzsäure besser trocknete. Die Versuchsdaten sind:

0,2 g Glasp., 1 Millim. Substanz, p = 755 mm, t = 5,5°,
k = 0,00257—0,000248 (10.—188. Min.).

0,2 g Glasp., 1 Millim. Substanz, p = 755 mm, t = 5,4°,
k = 0,00362—0,000376 (10.—96. Min.).

Bei den folgenden Versuchen wurde o-Nitranilin nach dem Umkristallisieren 24 Stunden resp. nur 1 Stunde über Chlorcalcium getrocknet:

24 Stunden über $CaCl_2$:

0,2 g Glasp., 1 Millim. Substanz, p = 750 mm, t = 3,4°,
k = 0,00553—0,00076 (5.—214. Min.).

1 Stunde über $CaCl_2$:

0,2 g Glasp., 1 Millim. Substanz, p = 750 mm, t = 3,9°,
k = 0,0797—0,0089 (6.—83. Min.).

Die Konstanten sind nach der alten Formel berechnet. Wie namentlich aus dem letzten Versuche ersichtlich ist, ist der Einfluß des Wassers recht beträchtlich.

m-Nitranilin addiert außerordentlich langsam. Nach 8511 Min. waren erst 19,28 ccm absorbiert.

0,2 g Glasp., 1 Millim. Substanz, p = 767 mm, t = 6,2°,
k = 0,00577—0,0000299 (15.—5638. Min.).

Auch die Versuche mit p-Nitranilin (Fp. 146 statt 147) ergeben nichts wesentlich Neues.

0,2 g Glasp., 1 Millim. Substanz, p = 762 mm, t = 4,7°,
k_{Δ} = 0,0327—0,00525 (5.—15. Min.).

Die gelbe Form von m-Nitro-p-Acettoluid gab fast genau dasselbe Resultat wie bei Lloyd:

0,1 g Glasp., 1 Millim. Substanz, p = 759 mm, t = 9,1°,
k = 0,0273—0,0158 (6.—46. Min.).
k_{Δ} = 0,033 (über Intervalle von 1 ccm berechnet).

Besonders eingehend wurde Acetanilid studiert:

Acetanilid, von Kahlbaum bezogen, wurde mehrere Male aus Wasser umkristallisiert, bis es den konstanten Schmelzpunkt 112° ergab.

Die Versuche I, II und III wurden mit über P_2O_5 getrocknetem Präparat und scharf getrocknetem Apparat angestellt. Auch die aus NaCl und H_2SO_4 entwickelte HCl wurde mit P_2O_5 getrocknet:

I. 0,2 g Glasp., 1 Millim. Subst., $p = 761,8$ mm, $t = 5,25^0$
$k = 0,0388-0,0085$ (5.—78. Min.)
$k_{\Delta} = 0,0388-0,0029$ (5.—78 Min.).

II. 0,2 g Glasp., 1 Millim. Subst., $p = 763,3$ mm, $t = 5,90^0$
$k = 0,0403-0,0081$ (5.—82. Min.)
$k_{\Delta} = 0,0380-0,0029$ (5.—67. Min.).

III. 0,2 g Glasp. 1 Millim. Subst., $p = 768,7$ mm, $t = 5,3^0$
$k = 0,0383-0,0079$ (5.—95. Min.)
$k_{\Delta} = 0,0383-0,0046$ (5.—69. Min.).

Der folgende Versuch IV ist derart angestellt, daß das Eudiometer fest eingeschraubt wurde, so daß der Druck stetig von 714 bis auf 580.7 mm sank. Eine merkliche Gegenreaktion

$$C_6H_5CONH_2HCl \longrightarrow C_6H_5CONH_2 + HCl$$

trat auch hier nicht ein, was die geringe Differenz zwischen beobachtetem und berechnetem Endvolum beweist: a beob. 22,63, a ber. 22,55 ccm.

IV. 0,2 g Glasp., 1 Millim. Subst. $t = 5,6^0$
$k = 0,0280-0,0054$ (5.—92. Min.).

Natürlich wurden die Zahlen auf vergleichbare Daten reduziert.

Bei den beiden letzten Versuchen V und VI stand das Acetanilid 1 Tag lang über Wasser. Die Salzsäure wurde aus konzentrierter Lösung entwickelt und nicht getrocknet.

V. 0,2 g Glasp., 1 Millim. Subst., $p = 752,5$ mm, $t = 8,1^0$
$k = 0,0384-0,0076$ (5.—82. Min.).

VI. 0,2 g Glasp. 1 Millim. Substanz, $p = 754,8$ mm, $t = 8,3^0$
$k = 0,0235-0,0062$ (7.—99. Min.).

Bei allen 6 Versuchen gab weder die alte, nach die über ein Intervall integrierte Formel Konstante nach der Reaktionsgleichung 1. Ordnung.

Die Reaktionsverläufe wurden auch graphisch dargestellt; doch konnte bei ihnen kein ausgeprägter Unterschied festgestellt werden. Sowohl Reaktionsgang, als auch Größenordnung der Konstanten blieben dieselben.

Der Einfluß der Feuchtigkeit beim Acetanilid ist also scheinbar sehr gering, was um so auffälliger ist, als o-Nitranilin eine starke Beeinflussung der Additionsgeschwindigkeit durch Feuchtigkeit zeigte.

Vielleicht kommt dies daher, daß wohl die Umlagerungsgeschwindigkeit, nicht aber die Additionsgeschwindigkeit durch Wasser stark katalytisch beschleunigt wird.

Eine genauere Rechnung ergab, daß sich die Kurven für die Addition von Acetanilid am besten den Kurven für Reaktionen II. zum Teil auch III. Ordnung anschließen.

p-Anisidin, für das Lloyd ausgezeichnete Konstanten fand, wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert und 3 Tage über P_2O_5 im Vakuum getrocknet (Fp. 57,5° statt 58°). Nach meinen Versuchen ergab es nicht Konstanten nach Gleichung I. Ordnung, sondern stark sinkende Werte, die eine Reaktion II. Ordnung darstellen. Worauf die Abweichung in diesem Falle beruht, ist natürlich bei den mannigfachen Möglichkeiten schwer festzustellen.

0,2 g Glasp., 1 Millim. Subst., p = 761 mm, t = 7,1°,
k = 0,265—0,00929 (6.—50. Min.).

3. Versuche im verdünnten (66%igen) Ammoniak im Eudiometer.

Es konnte festgestellt werden, daß die Additionen im verdünnten, äquimolekularen Ammoniak oft nicht nach Formeln II. Ordnung, sondern nach solchen I. Ordnung verliefen, was ja schon pag. 9 vorausgesagt wurde.[1]) Eine jedesmalige, ausführliche Berechnung nach beiden Formeln würde höchst langwierig sein. Ich habe daher die Reaktions-

[1]) Schon bei Lloyd finden sich Beispiele hierfür, obwohl er keinen Versuch zur Bestimmung der Reaktionsordnung gemacht hat, sondern stets nach der Gleichung II. Ordnung im verdünnten Ammoniak rechnet. Die von ihm pag. 64 gegebene Tabelle für Harnstoff schließt sich zweifellos besser einer Reaktion I. als II. Ordnung an, was sowohl die Durchrechnung der Konstanten, als eine Berechnung der Reaktionsordnung ergibt.

ordnung anders zu ermitteln gesucht. Zur Bestimmung derselben, allerdings im homogenen Systeme, stehen 3 Methoden zur Verfügung:

1. Methode der Isolation.
2. Methode der Integration.
3. Methode der Differentiation.[1])

Die genaueste Methode ist zweifellos die der Isolation; jedoch stellt sich bei näherem Zusehen die wenig genaue Methode der Differentiation als die einzig anwendbare heraus. Natürlich muß man sich, worauf Nernst[2]) hinweist, hüten, irgendwelche Schlüsse vom Reaktionsverlaufe auf die Zahl der reagierenden Molekule zu ziehen. Jedoch ist gegen die Anwendung der Methode im Prinzipe auch hier nichts einzuwenden, wenn man sie lediglich als mathematisches Hilfsmittel zur Bestimmung des Koeffizienten n in der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

betrachtet.

Anders ist es mit der Genauigkeit bestellt. Je größer die Intervalle gewählt werden, desto geringer wird allerdings das Gewicht der Versuchsfehler, desto unvollkommener ist aber auch die Voraussetzung der Geschwindigkeitskonstanz im Intervall erfüllt. Je kleiner man die Intervalle nimmt, desto mehr treten die Versuchsfehler in den Vordergrund.[3])

Immerhin kann man durch zweckmäßige Wahl der Intervalle recht brauchbare Resultate erhalten.

Benzoesäure im verdünnten Ammoniak ergab recht gute Konstante nach I. Ordnung in allen vier untersuchten Fällen.

Die Reaktionsberechnung ergab:

I.	n = 1,05	Intervall:	10., 20., 30. Min.
II.	n = 0,87	„	10., 20., 30. „
III.	n = 0,92	„	10., 20., 30. „
IV.	n = 0,98	„	10., 20., 30. „

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chem. II, 2, 232 ff.
[2]) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 1904, pag. 54.
[3]) Van't Hoff-Cohen, Studien zur chem. Dynamik, pag. 106.

Es folgt eine Tabelle, in der die Konstanten über ein Intervall nach I. Ordnung berechnet sind.

Benzoesäure in 66 %igem NH_3.

0,35 g Glasp., 1 Millim. Subst., p = 753,5 mm, t = 16,7 °, a = 23,96 ccm.

Min.	x ccm	k_I	Min.	x ccm	k_I
1	3,40	—	16	13,35	0,0141
2	5,10	—	17	13,65	0,0125
3	6,35	—	18	13,95	0,0128
4	7,40	—	19	14,25	0,0132
5	8,20	—	20	14,55	0,0136
6	8,85	0,0183	21	14,85	0,0141
7	9,50	1,0191	22	15,10	0,0121
8	10,05	0,0168	23	15,40	0,0150
9	10,55	0,0159	24	15,65	0,0129
10	11,05	0,0165	25	15,85	0,0106
11	11,45	0,0137	30	17,05	0,0139
12	11,95	0,0177	47	19,50	0,0112
13	12,30	0,0128	52	20,15	0,0137
14	12,65	0,0132	57	20,65	0,0122
15	13,00	0,0137	∞	24,00	—

Die entsprechenden Konstanten, nach II. Ordnung berechnet, sind weniger gut und erstrecken sich vor allem nur über 20 Minuten, während obige einen Zeitraum von 46 Minuten umfassen.

Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylester ergab im 66 %igem Ammoniak auffallend gute Konstanten nach I. Ordnung.

0,2 g Glasp., 1 Millim. Subst., p = 746,5 mm, t = 9,0 °, a = 23,47 ccm.

Min.	x ccm	k berechnet von der 6 Min. an	Min.	x ccm	k berechnet von der 6. Min. an
5	9,00	—	10	12,70	0,0254
6	9,90	0,0276	11	13,30	0,0252
7	10,67	0,0264	12	13,85	0,0250
8	11,40	0,0260	13	14,38	0,0249
9	12,10	0,0259	14	14,89	0,0249

Min.	x ccm	k berechnet von der 6. Minute	Min.	x ccm	k berechnet von der 6. Minute
15	15,36	0,0248	27	19,50	0,0250
16	15,80	0,0247	29	19,92	0,0249
17	16,27	0,0249	31	20,30	0,0248
18	16,68	0,0249	33	20,65	0,0248
19	17,06	0,0249	35	20,96	0,0247
20	17,41	0,0248	40	21,60	0,0246
21	17,79	0,0250	45	22,07	0,0244
22	18,10	0,0249	50	22,49	0,0248
23	18,40	0,0249	141	23,50	—
24	18,70	0,0249	∞	23,61	
25	18,99	0,0250			

Diese Tabelle zeigt unzweideutig die ausgeprägte Gesetzmäßigkeit des Additionsverlaufes.

4. Versuche mit isomeren, beständigen, desmotropen Verbindungen.

Um schließlich zu prüfen, ob sich nicht ein prägnanter Unterschied zwischen echten und Pseudoformen finden lasse, wurden neben einander beständige, desmotrope Verbindungen untersucht, bei denen sich wegen der Gleichheit der sonstigen Bedingungen am leichtesten etwaige durch die Konstitutionsverschiedenheit bedingte Reaktionsverschiedenheiten zeigen mußten.

Beide Formen des Phenyloxytriazolcarbonsäuremethylesters[1]) wurden nach Vorschrift dargestellt. Sowohl Titration mit KJ- und KJO_3-Lösung, als auch Schmelzpunkt erwiesen die Präparate als vollkommen rein.

Die Enolform addierte in absolutem Ammoniak so schnell, daß aus dem Reaktionsverlaufe keine sicheren Schlüsse gezogen werden konnten.

[1]) Ann. 335, 1 ff.

Im verdünnten (66 %igen) Ammoniak treten nach Gleichung II. Ordnung Gänge, aber nach Gleichung I. Ordnung Konstanten auf (wie oben, pag. 51, gezeigt wurde).

Die Ketoform addiert in absolutem Ammoniak außerordentlich langsam.

0,2 g Glasp., 1 Millim. Substanz, p = 743 mm, t = 8,7°, a = 23,56 ccm.

Min.	x ccm	k_Δ	Min.	x ccm	k_Δ
60	0,3	—	1391	11,60	0,000238
120	0,6	—	1469	12,02	—
180	0,95	—	1519	12,30	—
240	1,35	0,000111	1579	12,59	0,000200
360	2,45	0,000184	1639	12,81	—
420	3,05	—	1699	13,10	0,000186
480	3,75	0,000230	4357	19,00	0,000136
540	4,50	0,000279	4839	19,60	0,000128

Nach 9176 Min. waren erst 22,40 ccm addiert. Nach Absorption von 24,47 ccm war die Addition beendet.

Die Konstanten sind nach der über ein Intervall integrierten Formel berechnet, und zwar betrugen die Intervalle ca. 1 ccm. Die Werte sind mangelhaft, da es unmöglich ist, während der langen Zeit (12 Tage) Temperatur und Druck konstant zu erhalten. Immerhin zeigt ein Vergleich dieser Tabelle mit der auf Seite 44 deutlich genug, daß die Enolform außerordentlich viel rascher addiert als die Ketoverbindung, wobei noch zu bedenken ist, daß die Absorption der Enolform im verdünnten Ammoniak vor sich ging.

Aci-Formylkampher[1]) und Bromformylkampher[2]) wurden als 2. Paar von desmotropen Körpern untersucht, wobei allerdings an Stelle des unbekannten echten Formylkamphers dessen Bromderivat benutzt werden mußte.

Der aci-Formylkampher wurde aus 30 %iger Essigsäure umkristallisiert und zweimal mit Wasserdampf destilliert (Fp. 80 statt 80—81°).

1) Bishop u. Claisen, Ann. 281, 332.

2) B. B., 27b, 2411.

Der Versuch im absoluten Ammoniak ergab eine so große Additionsgeschwindigkeit, daß daraus nichts berechnet werden konnte. Im verdünnten (66 %igen) Ammoniak zeigten sich Konstanten nach Gleichung I. Ordnung:

0,2 g Glaspulver, 0,2562 g Subst., p = 756,2 mm, t = 8,4°,
a = 23,17 ccm, k = 0.0136.

Bromformylkampher schmolz im absoluten Ammoniak scheinbar unter Zersetzung zu einem gelben, im Röhrchen unten zusammenfließenden Öl. Der Reaktionsverlauf war demzufolge ganz anormal. Immerhin verläuft die Addition im absoluten Ammoniak beim aci-Formylderivat (dem Enol) 10mal so schnell als beim bromierten echten Formylderivat (dem Keton).

Echtes und aci-Dibenzoylaceton[1]), von Herrn Caldwell in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wurden an 3. Stelle untersucht. Das aci-Acetonderivat wurde aus 50 %igem Alkohol vom Schmelzpunkt 80°, das echte Keton aus Ligroin vom Schmelzpunkt 107° erhalten. Die Röhrchen standen längere Zeit im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd. Auch hier addierte die Aciform merklich rascher (ca. 3—4mal so rasch) als das echte Keton. Höchst auffällig ist aber, daß beide desmotrope Formen nicht 1 Molekül Ammoniak addieren, sondern etwas weniger als 2 Moleküle.

Die Enolform addiert nach 24 Stunden 42,18 ccm statt 46,84 (= 2 Mol.).

Die Ketoform addiert nach 92 Stunden 41,83 ccm statt 46,44 (= 2 Mol.).

Beide Verbindungen addieren also innerhalb der Versuchsfehler gleichviel. Es muß gleichzeitig mit der Umlagerung und Addition an die Hydroxylgruppe eine andere Veränderung im Molekül stattfinden. Damit ist ausgeschlossen, daß man aus diesen Versuchen Sicheres auf die Umlagerung von Keto- in Enolform schließen kann.

Aci- und echter Benzoylkampher[2]). Aci-Benzoylkampher, aus absolutem Alkohol vom Schmelzpunkt 89,5 statt

[1]) Claisen, Ann. 251, 51.

[2]) Journ. chem. Soc. 1901. I, 994.

89° erhalten, addierte selbst im absoluten Ammoniak gar nicht, was in Übereinstimmung mit der noch nicht veröffentlichten Beobachtung T. S. Moores steht, daß durch die Gruppen COC_6H_5, $COCH_3$, $COOC_6H_5$ und $COOC_2H_5$ die Addition von Ammoniak an eine in Orthostellung befindliche OH-Gruppe verhindert wird. Auf den Versuch mit echtem Benzoylkampher konnte deshalb verzichtet werden, da dieser sicher ebenfalls nicht addiert.

Nach diesen zuletzt angeführten Erfahrungen kann man unter gewissen Bedingungen zwar die echten Säuren durch schnellere Addition von Ammoniak von den Pseudosäuren qualitativ unterscheiden, allein kaum durch verschiedenen Verlauf der Reaktion quantitativ charakterisieren. Störungen, wie zu schnelle Addition, Veränderungen der Substanz, abnorme Addition von Ammoniak, machen die Reaktion kompliziert und unübersichtlich und müssen so ein Studium der Umlagerungserscheinungen auf diesem Wege sehr erschweren, wenn nicht unmöglich machen.

C. Anhang.

Über die angebliche Isomerie des Dioxydibenzalacetons.

Gelegentlich der Addition von Ammoniak an isomere, neben einander beständige, desmotrope Formen wurde Dioxidibenzalaceton dargestellt. Th. Zincke und G. Mühlhausen[1]) hatten bei der Herstellung dieses Körpers zwei verschiedene Modifikationen gefunden, von denen die eine primär durch Zersetzung des HCl-Salzes entstehende, labile grün ist, aber durch Lösungsmittel wie Alkohol, Aceton etc. in eine stabile gelbe übergeht.

Die Darstellung geschah durch Kondensation von p-Oxybenzaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von Salzsäure. Man erhält zunächst das salzsaure, blauviolette Salz, das mit Äther gewaschen und mit Wasser zersetzt wird, wobei zuerst die labile, grüne Modifikation entsteht. Diese löst sich in Alkohol mit tiefgrüner Farbe; geht aber darin allmählich in die gelbe Form über. Die gelbe Form kann durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

Die Eigenschaften beider Modifikationen sind bis auf die Farbe ganz gleiche. Der Schmelzpunkt der grünen wird zu 232° angegeben, also 5—6° niedriger als der der gelben, die bei 237—238° schmilzt. Da Übergang der grünen in die gelbe Form beim Schmelzen eintritt, sollte wohl der Schmelzpunkt für beide derselbe sein.

Es wurde nun zunächst nach der oben gegebenen Vorschrift das salzsaure Salz hergestellt. Durch Zersetzung des-

---

[1]) B. B. 36a, 129, [1903].

selben mit Wasser erhielten wir einen grünen Niederschlag, der in Alkohol nochmals gelöst und mit Wasser gefällt wurde. Er zeigte den angegebenen Schmelzpunkt.

Ein Teil wurde in die gelbe Form übergeführt und umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 232°.

Zunächst wurden gleiche Mengen beider Formen (0,3 g) in gleichviel Alkohol aufgelöst. Die Umwandlung geschah nicht in dem Maße, daß Gleichfärbung auftrat; vielmehr bildet die gelbe Form eine hellgelbe Lösung, die grüne eine dunkelbraune. Selbst nach einem Vierteljahre war die grüne Form noch dunkelbraun, die andere hellgelb. Auch beim Kochen gleicher Lösungen blieb der Farbenunterschied bestehen. Hätten reine Keto- und Enolform vorgelegen, so hätten beide Lösungen dasselbe Gleichgewicht und damit gleiche Farbe erreichen müssen.

Es wurden nun beide Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Die gelbe Lösung schied orangegelbe Blättchen ab, die grüne dagegen inhomogene, teilweise dunkelbraun gefärbte Kristalle.

Die grüne Modifikation ist also nicht völlig rein, was von vornherein wahrscheinlich war, da Umkristallisation bei ihr nicht vorgenommen werden kann. Außerdem deutet die Schmelzpunktserniedrigung eine Verunreinigung an.

Es wurde jetzt die reine gelbe Verbindung in das salzsaure Salz übergeführt. Beim Zersetzen dieses Salzes mit Wasser schied sich sofort die gelbe Form ab. Die grüne Modifikation konnte aus diesem Salze überhaupt nicht erhalten werden.

Was die Beständigkeit der grünen Verbindung anbetrifft, so war nach vierteljährlichem Stehen die Farbe der festen Form in ein Schmutziggrün übergegangen. Die Lösung in Alkohol färbte sich momentan hellbraun.

Das Verhalten beider Körper im absoluten Ammoniak war annähernd dasselbe.

Aus allem folgt, daß eine Keto-Enolisomerie wenig wahrscheinlich ist, da ja alle Eigenschaften der Körper bis auf die Farbe die gleichen sind.

Auch das Vorhandensein einer Stereoisomerie, wie es Zincke und Mühlhausen andeuten, ist eine bloße Vermutung.

Da die sogenannte grüne Modifikation nur, wie selbst Zincke und Mühlhausen anführen, aus dem ursprünglichen salzsaurem Salze, das obendrein nicht rein ist, erhalten wurde, ist es wohl wahrscheinlich, daß eine Auffärbung vorliegt, wozu, wie bekannt, oft die geringsten Verunreinigungen ausreichen.

Resultat:

Es wird gezeigt, daß die von Zincke und Mühlhausen gefundene grüne Ketoform des Dioxydibenzalacetons jedenfalls kein Isomeres der gelben Form, sondern bloß eine Verunreinigung derselben ist.

Über metastabile Zustände
bei Reaktionen zwischen festen und
gasförmigen Stoffen.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung lehrt ein Beispiel für metastabile Zustände kennen, die bei Gegenwart einer festen neben einer gasförmigen Phase auftreten können, und die in dieser prägnanten Weise niemals früher beobachtet worden sind. Veranlaßt wurde die Arbeit durch eine eingehende Untersuchung des Kupfersalzes der Aminoessigsäure, das zufolge einer Untersuchung H. Leys[1]) ein äußerst wenig elektrolytisch dissoziiertes Salz mit Metallsauerstoffbindung darstellt und infolge seiner Beziehungen zu den komplexen Metallammoniaken als inneres Metallkomplexsalz zu bezeichnen ist. Herr Dr. H. Ley betraute mich nun damit, das Ammoniakat im festen Zustande darzustellen. Das Salz wurde in wasserfreiem oder teilweise entwässertem Zustande — Glykokollkupfer kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser — in eine Atmosphäre von trockenem, absolutem Ammoniakgas gebracht. Hierbei wurden die auf Seite 65—66 beschriebenen, zunächst recht überraschenden Beobachtungen gemacht.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 1904, 954.

A. Allgemeiner Teil.

Beschreibung und Diskussion des Beobachtungsmateriales.

a) Historisches.

Die Addition von Ammoniakgas an Glykokollkupfer beginnt äußerst langsam und unregelmäßig, um plötzlich mit einem scharfen Knicke in der Geschwindigkeitskurve einzusetzen und mit konstanter Geschwindigkeit zu Ende zu verlaufen.

Auf den ersten Blick möchte es scheinen, als seien derartige Erscheinungen längst bekannt und gehörten in das Gebiet der schon von Bunsen und Roscoe[1]) beobachteten Induktionserscheinungen oder zu den von Berthelot und Péan de St. Gilles[2]) beobachteten „Anfangsbeschleunigungen". Wright, Luff und Remnie[3]) beschreiben eine scheinbar ganz analoge Erscheinung, beobachtet beim Studium der Reduktionserscheinungen gewisser Metalloxyde durch Wasserstoff und Kohlenoxyd, mit folgenden Worten:

„In all cases for a length of time the action is so slight as to be almost or quite imperceptible, after which it goes on at an accelerating rate, until a maximum rate is attained, when it again diminishes."[4])

Berthelot und Péan de St. Gilles geben folgende „Erklärung" der Anfangsbeschleunigung:

„Pour concevoir l'accélération initiale, il faut admettre

---

[1]) Poggendorfs Annalen 100, 488.

[2]) Ann. chim. phys. 66, 26.

[3]) Journ. chem. Soc. 1879, 495.

[4]) van't Hoff-Cohen, Studien, pag. 95.

une sorte d'inertie, de résistance à vaincre, qui retarde la combinaison dans les premiers instants."

van't Hoff,[1]) der auf die außerordentliche Bedeutung der Beobachtung der Anfangsperiode für die chemische Kinetik hinweist, gibt in seinen Studien eine umfassende Übersicht über die Erscheinungen und kommt auch auf Grund eigener Experimentaluntersuchungen zu dem Schlusse, daß die Anfangsbeschleunigung nicht zur inneren Natur der chemischen Umwandlung gehöre, sondern auf Störungen zurückzuführen sei. Daß die Annahme der sekundären Natur der Erscheinung in unserem Falle auf recht erhebliche Schwierigkeiten stößt, wird im folgenden gezeigt werden. Die Erscheinung ist eben wesentlich durch die Natur des Systems bedingt und etwas Analoges bisher nur in einem einzigen, leider sehr wenig beachteten Falle beobachtet worden. Es sei darum hier hingewiesen auf die interessante, sowohl von van't Hoff bei der Zusammenstellung der Induktionserscheinungen, als auch von Ostwald bei der Aufzählung der Reaktionsverzüge zwischen festen und gasförmigen Stoffen übersehene Beobachtung Horstmanns. In seiner fundamentalen Abhandlung „Zur Dissoziationslehre"[2]) erwähnt er bei den Tensionsmessungen der beiden Silberchloridammoniakate, $2\,AgCl\,3\,NH_3$ und $AgCl\,3\,NH_3$, daß man den Druck über der völlig gesättigten ersten Verbindungsstufe steigern könne bis über den Gleichgewichtsdruck für die zweite hinaus, ohne daß sofort bemerkbare Absorption eintritt. Schon Horstmann vergleicht die Erscheinung mit den Übersättigungserscheinungen von Salzlösungen und weist auf das Auffallende der Erscheinung bei der Reaktion zwischen festen und gasförmigen Stoffen hin. Zunächst seien unsere Beobachtungen beschrieben.

b) Resultate der Untersuchung.

a) Die Addition von trockenem, absolutem Ammoniakgas an wasserfreies Glykokollkupfer beginnt außerordentlich lang-

---

[1]) van't Hoff-Cohen, Studien, 95.

[2]) B. B. IX, 749 [1876]. Wir sind selbst erst am Ende unserer Untersuchung auf diesen auffallenden Befund Horstmanns gestoßen.

sam und unregelmäßig, worauf die Reaktion scharf und plötzlich einsetzt, um nunmehr mit einer innerhalb der Versuchsfehler vollkommen linear konstanten Geschwindigkeit (die Erklärung derselben siehe voranstehende Arbeit pag. 18), die die der ersten Periode häufig um das Vielhundertfache übertrifft, zu Ende laufen.

β) Die Periode der langsamen Addition ist auffällig abhängig vom Feuchtigkeitsgehalte der Präparate, derart, daß mit steigendem Feuchtigkeitsgehalte diese Periode kleiner wird.

γ) Die Periode der langsamen Addition verschwindet bei Gegenwart von fertigem Glykokollkupferammoniakat. Es findet konstante Addition von der ersten Minute an statt.

δ) Die Periode der langsamen Addition ist unabhängig vom Kristallwassergehalte der Präparate.

ε) Die Addition findet sofort und unmeßbar schnell in wässeriger Lösung statt.

ζ) Unter Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur erreicht die Reaktion ihr Ende, wenn auf 1 Mol. Salz ungefähr 2 Mol. Ammoniak aufgenommen wurden.

c) Zusammenfassung der Erscheinungen unter einen einheitlichen Gesichtspunkt.

Es fragt sich nun, ob es möglich ist, einen Gesichtspunkt zu gewinnen, von dem aus die Beobachtungen sich leicht und ungezwungen übersehen lassen.

α) Fassen wir die Erscheinung als Induktionserscheinungen auf, so müssen wir nach sekundären Einflüssen suchen. Die Reaktionsgeschwindigkeit müßte in gleicher Weise durch das Reaktionsprodukt, Glykokollkupferammoniakat und durch Feuchtigkeit beeinflußt werden. Katalyse durch fertiges Ammoniakat müßte das Auftreten eines Maximums in der Geschwindigkeitskurve zur Folge haben. Unerklärt bleibt dann immer, warum die Reaktion scharf in einem bestimmten Moment beginnt und nicht allmählich ansteigt, warum die geringe Absorption bis zu diesem Momente ganz unregelmäßig groß ist usw.

β) Man könnte, da Mauthner und Suida 2 allotrope Modifikationen des Salzes gefunden haben und Stereoisomerie[1]) nicht ausgeschlossen ist, daran denken, daß das Salz vor seiner Umwandlung in das Ammoniakat erst eine molekulare Änderung, etwa eine intramolekulare Umwandlung, erleiden müsse. Abgesehen davon, daß beide Formen dargestellt wurden und dieselbe Erscheinung zeigten, ist damit der spontane Reaktionsbeginn nicht erklärt.

γ) Die ganze Erscheinung ist eben molekulartheoretisch ziemlich kompliziert und schwer deutbar.

Eine recht durchsichtige und einfache Übersicht erhalten wir aber, wenn wir uns auf thermodynamische Prinzipien beschränken.

Wir haben im Sinne von Willard Gilbs ein System aufgebaut aus 2 unabhängigen Bestandteilen: Glykokollkupfer und Ammoniakgas. Ist das Glykokollkupfer kristallwasserfrei und trocken, so zeigt das System 2 Phasen (fest: Glykokollkupfer, gasförmig: Ammoniak). Mithin besitzt dieses System 2 Freiheitsgrade. Da das Glykokollkupfer ein einheitlicher, fester chemischer Körper und das Gas absolut ist, so sind Konzentrationsverschiebungen ausgeschlossen. Als einzig unabhängig von einander variable Parameter verbleiben Druck und Temperatur. Worauf Ostwald besonders hinwies[2]), vermag ein derartiges System in einem metastabilen oder in einem dauernd stabilen Zustand zu existieren, je nachdem der Druck der Gasphase oberhalb oder unterhalb des Gleichgewichtsdruckes, d. h. in dem speziellen Falle oberhalb oder unterhalb des Dissoziationsdruckes des Ammoniakats liegt. Ersteres trifft

---

[1]) Im Sinne der Wernerschen Theorie sind von einem inneren Metallkomplexsalze, wie Glykokollkupfer 2 stereoisomere Formen zu erwarten, die folgenden Formelbildern entsprechen würden:

NH_2 — R / Cu / NH_2 — R und NH_2 — R / Cu / R — NH_2.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die von Mauthner und Suida beschriebenen Formen stereoisomer sind.

[2]) Ostwald, Lehrbuch II, 2, 543.

in unserem Falle zu. Wie besondere, im experimentellen Teile ausführlich beschriebene Messungen ergaben, liegt der Dissoziationsdruck des Ammoniakats bei 25,0° bei ca. 500 mm.

Das System Glykokollkupfer (fest) + Ammoniak (Gas) ist unterhalb 500 mm im stabilen Gleichgewichtszustande, denn eine Verschiebung wäre dann mit einer Verminderung der Entropie verknüpft, was nach dem 2. Hauptsatze für spontan verlaufende Vorgänge unmöglich ist.

Um 500 mm herum gelangt das System in ein Gebiet metastabilen Gleichgewichts. Die Grenzen dieses Gebietes mit fortschreitendem Drucke sind natürlich von Substanz zu Substanz verschieden und es ist ein besonderer Zufall, wenn sie, wie in unserem Falle, für Atmosphärendruck noch nicht überschritten sind. Die obere Grenze des metastabilen Gebietes ist unbekannt. Ostwald, der diese Beziehungen theoretisch ableitete, konnte keinen experimentellen Beleg dafür anführen. Es resultiert also der merkwürdige Fall, daß ein System, bestehend aus Gas und festem Körper, nicht reagiert, wenn man auch Druck und Temperatur innerhalb gewisser Grenzen variiert.

Das scheint im Widerspruche zu stehen mit der Ansicht, daß ein Vorgang, der bei irgend einer Temperatur stattfindet, auch bei jeder anderen, wenn auch vielleicht mit minimaler Geschwindigkeit, vor sich geht, und daß die Geschwindigkeit nur am absoluten Nullpunkte verschwindet. Zur Begründung dieser Ansicht wird die auf thermodynamischem Wege von van't Hoff abgeleitete Beziehung zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit angeführt:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

resp.

$$\ln K = -\frac{q}{RT} + \text{const.},$$

wobei K die Reaktionskonstante, T die absolute Temperatur und q die Wärmetönung bezeichnet.

Wird $T = O$, d. h. am absoluten Nullpunkte, so wird $\ln K = -\infty$, mithin $k = O$. Die Reaktionsgeschwindigkeit

wird dann unendlich klein, in allen anderen Fällen bleibt sie endlich.

Diese Gleichung gilt aber nur für stabile Gleichgewichtszustände. Für metastabile Zustände ist sie nicht gültig, denn bei diesen ist die Voraussetzung van't Hoffs bei der Ableitung der Reaktionsisochore, das Vorhandensein einer Drucktemperaturkurve, nicht erfüllt.

Nernst gibt eine etwas modifizierte Ableitung, wobei er aber ausdrücklich die Annahme macht, daß die Gasphase variabel sei, wodurch erst die Berechnung der Arbeitsgrößen ermöglicht wird.

Wir müssen also streng zwischen stabilen und metastabilen Gebilden unterscheiden, wobei zu beachten ist, daß obiges Gesetz bloß für stabile Gebilde gilt.

Es können also beim Zusammengeben der Agentien in metastabilen Gebieten Reaktionsverzüge auftreten, die nichts mit den sekundären, auf Störungen beruhenden Reaktionsverzügen bei Induktionserscheinungen gemein haben, sondern die wesentlich durch die Natur des Systems bedingt sind. Zum Unterschiede von den auf den ersten Blick vielleicht ähnlichen Induktionserscheinungen kann man solche Erscheinungen „Infektionserscheinungen“ nennen.

Ist der Zustand des Systems bei der Herstellung labil, so tritt die Reaktion auch bei nachweisbarer Abwesenheit der die Freiheiten des Systems bestimmenden Phasen freiwillig ein.

Ist der Zustand des Systems metastabil, so ist er experimentell dadurch gezennzeichnet, daß er durch keine andere Ursache als die Berührung mit der anderen Phase umgewandelt wird.

Im Systeme Glykokollkupfer (fest) + Ammoniak (Gas) ist der Eintritt der Reaktion von der Anwesenheit von Keimen der 2. festen Phase $CuX_2\,2\,NH_3$ abhängig. Die in unserem Falle beobachtete Periode äußerst langsamer Reaktionsgeschwindigkeit, die Infektionsperiode, dürfte nur als Periode der Keimbildung anzusehen sein. Berücksichtigt man, daß die Keime, um auslösend zu wirken, mit der anderen festen Phase in unmittelbarer Berührung, ferner in bestimmter Größe vorhanden sein müssen, so werden auch die verhältnismäßig großen, in dieser

ersten Periode verbrauchten und noch dazu variabeln Ammoniakmengen verständlich, da unter den sich bildenden Keimen stets ein mehr oder minder großer Prozentsatz unwirksam sein wird. Mit Hilfe der unten beschriebenen Versuchsanordnung 2 waren wir in der Lage, die Keimbildung bisweilen direkt zu beobachten: Inmitten des heller blau gefärbten Salzes CuX_2 waren häufig dunkelblaue Punkte des Ammoniakates sichtbar, von denen aus nach Verlauf einiger Zeit sich die Dunkelfärbung durch die ganze Masse hindurch verbreitete. Auffällig ist ferner, daß die Keime nicht immer auf der Oberfläche der festen Phase beobachtet wurden, also da, wo sie nach kinetischen Vorstellungen sich wohl am leichtesten bilden sollten, sondern bisweilen am Boden des Reaktionsgefäßes zuerst sichtbar wurden. Daß schließlich die Anwesenheit von Wasser die Reaktion rascher auslöst, läßt sich ebenfalls verstehen: Durch Hinzufügung eines dritten unabhängigen Bestandteiles, Wasser, tritt unter anderen als neue Phase die Lösung auf. In dieser muß die Bildung von Ammoniakat momentan erfolgen; denn da hier als neue Variable Konzentrationsänderungen auftreten, ist das Auftreten des metastabilen Zustandes ausgeschlossen. Aus der Lösung können sich feste Ammoniakatkeime ausscheiden, die die eigentliche Addition in Gang setzen. Daß festes Ammoniakat die Reaktion auslöst, beruht darauf, daß bei seiner Anwesenheit eine neue feste Phase auftritt, wodurch ein Freiheitsgrad verschwindet und das System aus dem metastabilen in den labilen Zustand übergeht, von dem aus es sofort dem dauernd stabilen Zustande $CuX_2 2NH_3$ zustrebt.

Daß bloß Feuchtigkeit, nicht Kristallwassergehalt die Reaktion in Gang bringt,[1]) hat wohl seinen Grund darin, daß bei beiden als neuer, unabhängiger Bestandteil H_2O auftritt, daß aber im letzteren Falle die Lösung als Phase ausgeschlossen bleibt. Das System CuX_2H_2O (fest) + NH_3 (Gas) besteht aus 2 Phasen und 2 unabhängigen Bestandteilen, wenn das Ammoniakat mit 1 Mol. Kristallwasser beständig ist, was nach den Versuchen ziemlich wahrscheinlich ist. Es hat also genau

[1]) cf. pag. 78.

dieselben Eigentümlichkeiten wie das System $CuX_2 + 2\,NH_3$, nämlich 2 Freiheitsgrade für Druck und Temperatur. Liegt ein nur teilweise entwässertes Salz vor, so besteht das System $CuX_2 + CuX_2H_2O + NH_3$ aus 3 Phasen und 3 unabhängigen Bestandteilen. Es hat ebenfalls 2 Freiheitsgrade und vermag im metastabilen Zustande aufzutreten wie das vollkommen wasserfreie System, höchstens können die Grenzen zwischen stabilem und metastabilem Gebiete etwas verschoben sein. Betrachtet man also das System vom phasentheoretischen Standpunkt aus, so werden die experimentellen Ergebnisse auch theoretisch vollkommen verständlich. Daß bis jetzt ähnliche Fälle nicht häufiger beobachtet wurden, beruht jedenfalls darauf, daß die Grenzen eines metastabilen Gebietes nur in wenigen Fällen so weite und so leicht zugängliche, wie im oben behandelten Falle, sein werden. Immerhin ist kaum zu bezweifeln, daß derartige Verzögerungen allgemeiner auftreten werden und es wäre interessant, ähnliche Reaktionen aufzusuchen und insbesondere den Einfluß von Druck und Temperatur auf die Ausbildung der Infektionsperiode näher zu studieren.

B. Experimenteller Teil.

1. Versuchsmaterial.

Das zu den Versuchen benutzte Glykokollkupfer wurde teils aus dem Bariumsalze des Glykokolls durch Umsetzung mit Kupfersulfat, teils aus Glykokoll durch Digerieren mit frisch gefälltem Kupferoxyd in der Hitze dargestellt. Es war die Nadelform. Zur Entwässerung des so erhaltenen Hydrats $Cu(C_2H_4O_2N)_2 \cdot H_2O$ wurde das Salz im Platintiegel im Thermostaten bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im Exsikkator verliert das Hydrat, über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, sein Wasser nur außerordentlich langsam. Das vollkommen entwässerte Präparat ist etwas hygroskopisch und zieht auf der Wage Feuchtigkeit an; bei längerem Stehen über Pentoxyd im Vakuum wird es wieder vollkommen wasserfrei.

Das Ammoniakat $Cu(C_2H_4O_2N)_2NH_3$ besitzt eine etwas dunklere Färbung als das Salz und gibt sein Ammoniak beim Liegen an der Luft infolge seiner hohen Dampftension außerordentlich rasch wieder vollkommen ab, was eine genauere Untersuchung dieses Stoffes sehr erschwerte.

Das Ammoniakgas wurde teils aus der Bombe entnommen, teils da sich dieses nicht als vollkommen absolut erwies, aus reinem, konzentriertem Ammoniakwasser durch einstündiges Erhitzen entwickelt. Zur Trocknung wurde es zunächst durch je zwei Flaschen mit Natronkalk, KOH-Stangen und Phosphorpentoxyd, nach Baker[1]) ebenfalls für Ammoniak ein ausgezeichnetes Trockenmittel, geleitet. Für einige Versuche, bei

[1]) Journ. chem. Soc. 1894, 614.

denen es auf besonders trockenes Ammoniak ankam, wurde das Gas mit der Stas'schen Mischung getrocknet.[1])

Das zur feinen und gleichmäßigen Verteilung des schwer zerreiblichen Kupfersalzes dienende Glaspulver (siehe nachstehende Versuchsanordnung) wurde durch Zerreiben und Beuteln von Jenaer Bombenglas hergestellt und durch Erhitzen auf höhere Temperatur und Aufbewahren über Phosphorpentoxyd getrocknet. Wie besondere Versuche ergaben, absorbiert das so bereitete Pulver keine bemerkenswerten Mengen Ammoniak.

Die Messungen wurden in einem Zimmer ausgeführt, in dem die Temperatur meist bis auf 0,3° während einer nicht zu langen Versuchsdauer konstant blieb. Die Temperaturschwankungen wurden genau verfolgt, doch da sie sich innerhalb obiger Fehlergrenze hielten, haben wir sie in den Tabellen nicht besonders registriert.

---

2. Versuchsanordnung I.

a) Apparatur.

Die Messungen wurden zunächst in dem Eudiometer vorgenommen, das von Hantzsch bei seinen Absorptionsversuchen benutzt wurde und auf dessen ausführliche Beschreibung[2]) der Handhabung des Apparates hiermit verwiesen sei. Glykokollkupfer wurde mit genau 0,100 g Glaspulver verrieben und in die Röhrchen eingefüllt. Kam es auf Trockenheit der Präparate an, so wurden die Röhrchen im Exsikkator im Vakuum über P_2O_5 stehen gelassen. Für solche Versuche wurde das Quecksilber durch längeres Erhitzen auf 150° getrocknet. Die Eudiometer wurden im Trockenschrank auf 200° erhitzt.

Gegen Feuchtigkeit konnte man sich bei dieser Versuchsanordnung nicht besser schützen. Nachteilig ist, daß die Röhrchen angefaßt werden müssen und daß die beim Einfüllen

[1]) Lieb. Ann. 299, 274 [1898].
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 48, 298 [1904].

in die Röhrchen mit der Luft in Berührung gewesenen Präparate in den ziemlich dicht verschlossenen Röhrchen nur sehr langsam und unvollkommen trocknen.

Natürlich waren die Apparate auf Dichtigkeit geprüft. Das Fett des Abschlußhahnes absorbierte keine bemerkenswerten Mengen Gas.

b) Versuchsergebnisse.

Mit Hilfe der erwähnten Versuchsanordnung wurden zwölf Versuche mit auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparaten angestellt, die sämtlich bei 120° getrocknet und über Pentoxyd aufbewahrt waren. Alle Versuche ohne Ausnahme zeigten eine deutlich ausgeprägte Anfangsverzögerung. 4 von den Tabellen seien angeführt:

In den Tabellen bedeutet:

t die Zeit in Minuten vom Moment des Zusammenbringens der Phasen gerechnet,

x die absorbierte Menge Ammoniak in Kubikzentimetern,

k die in der Zeiteinheit absorbierte Ammoniakmenge in Kubikzentimetern,

p den Atmosphärendruck in Millimetern,

d die Temperatur des Ammoniakgases (und der Umgebung),

a das Endvolumen, berechnet für 2 Mol. Ammoniakgas auf 1 Mol. Salz.

α) Auftreten der Infektionsperiode.

Tabelle I.

p = 751,2 mm, d = 9,0°, a = 23,40 ccm, angewendet 1/2 Millimol. Salz auf 0,100 g Glaspulver.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
10	0,35	—	68	1,25	—
20	0,50	—	71	1,30	—
25	0,60	—	74	1,45	—
35	0,70	—	75	1,50	—
40	0,75	—	76	1,55	—
60	1.05	—	*78	2,10	—
64	1,15	—	79	2,90	0,80

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
80	3,75	0,85	91	13,65	0,95
81	4,60	0,85	92	14,60	0,95
82	5,50	0,90	93	15,50	0,90
83	6,35	0,85	94	16,40	0,90
84	7,25	0,90	95	17,35	0,95
85	8,20	0,95	96	18,30	0,95
86	9,10	0,90	97	19,25	0,95
87	10,00	0,90	98	20,15	0,90
88	10,90	0,90	99	21,05	0,90
89	11,80	0,90	100	21,90	0,85
90	12,70	0,90	101	22,60	0,70

Mittelwert: k = 0,90.

Nach 48 Stunden: 25,02 {Beobachtet bei p = 754,1 mm, d = 7,7°, reduziert auf obige Daten.

Tabelle II.

p = 754,1 mm, d = 9,60°, a = 23,36 ccm,
angewendet ½ Millimol. Salz auf 0,100 g Glaspulver.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
4	0,45	—	72	6,65	0,85
16	0,80	—	73	7,45	0,80
29	1,05	—	74	8,25	0,80
39	1,20	—	75	9,10	0,85
47	1,30	—	76	9,95	0,85
52	1,45	—	77	10,80	0,85
56	1,50	—	78	11,60	0,80
61	1,60	—	79	12,45	0,85
64	1,70	—	80	13,30	0,85
66	1,80	—	81	14,10	0,80
*67	2,10	—	82	14,90	0,80
68	3,00	0,90	83	15,80	0,90
69	4,00	1,00	84	16,60	0,80
70	4,90	0,90	85	17,50	0,90
71	5,80	0,90			

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
86	18,30	0,80	91	22,90	1,00
87	19,20	0,90	92	23,95	1,05
88	20,00	0,80	93	24,80	0,85
89	20,95	0,95	94	25,40	0,60
90	21,90	0,95	95	25,80	0,40

Mittelwert: k = 0,85.

Nach 14 Stunden 28,86 {Beobachtet bei p = 743,2 mm, d = 8,7°, reduziert auf obige Daten.

Tabelle VI.

p = 754,1 mm, d = 8,7°, a = 23,21 ccm, angewendet ½ Millimol. Salz auf 0,100 g Glaspulver.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
2	0,35	—	90	8,20	0,90
6	0,70	—	91	9,00	0,80
10	0,90	—	92	9,85	0,85
19	1,15	—	93	10,70	0,85
28	1,35	—	94	11,60	0,90
38	1,60	—	95	12,40	0,80
48	2,00	—	96	13,30	0,90
60	2,35	—	97	14,10	0,80
70	2,80	—	98	14,95	0,85
80	3,40	—	99	15,80	0,85
81	3,50	—	100	16,60	0,80
82	3,60	—	101	17,40	0,80
83	3,70	—	102	18,20	0,80
85	3,90	—	103	19,15	0,95
*86	4,10	—	104	20,20	1,05
87	5,05	0,95	105	21,20	1,00
88	6,25	1,20	106	22,05	0,85
89	7,30	1,05			

Nach 5 Stunden: 24,45. Mittelwert: k = 0,875.

Tabelle VII.

p = 754,1 mm, d = 8,7°, a = 23,21 ccm,
angewendet ½ Millimol. Salz auf 0,100 g Glaspulver.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
2	0,30	—	102	7,35	0,95
6	0,55	—	103	8,15	0,80
12	0,75	—	104	8,95	0,80
20	0,95	—	105	9,80	0,85
27	1,10	—	106	10,60	0,80
39	1,30	—	107	11,40	0,80
48	1,45	—	108	12,20	0,80
60	1,70	—	109	12,95	0,75
70	2,05	—	110	13,70	0,75
80	2,45	—	111	14,50	0,80
81	2,50	—	112	15,25	0,75
91	2,95	—	113	16,00	0,75
93	3,05	—	114	16,60	0,60
94	3,15	—	115	17,30	0,70
95	3,20	—	116	18,10	0,80
96	3,35	—	117	18,80	0,70
97	3,45	—	118	19,65	0,85
98	3,60	—	119	20,50	0,85
*99	4,15	—	120	21,30	0,80
100	5,35	1,20	121	22,00	0,70
101	6,40	1,05			

Nach 5 Stunden: 24,06. Mittelwert: k = 0,77.

Während eines großen Intervalles erhalten wir also einen innerhalb des Ablesefehlers durchaus linearen Verlauf: erst nachdem über 90% der Gesamtmenge an Ammoniak absorbiert sind, findet eine Abweichung vom geradlinigen Reaktionsverlauf statt. Nach 48 Stunden werden im Durchschnitt ca. 1,6 ccm. mehr addiert als die Rechnung unter der

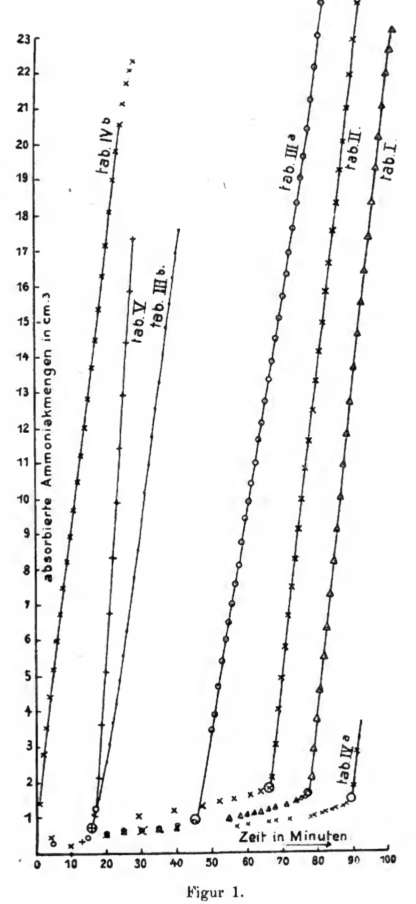
Annahme der Bildung von $CuX_2 2 NH_3$ ergibt. Dieses Plus wird höchstwahrscheinlich dadurch bedingt, daß geringe Mengen von Feuchtigkeit an der Oberfläche des Röhrchens vom Anfassen herrührend haften und daß außerdem das gebildete Ammoniakat gewisse Ammoniakmengen durch Adsorption, festhält. Die Bildung eines nach Analogien zu erwartenden Ammoniakates $CuX_2 4 NH_3$ ist ausgeschlossen, da, wie vorläufige Versuche ergaben, der Ammoniakdruck über dieser Verbindung den Atmosphärendruck weit übertrifft.

Wie besonders die Kurventafel (Fig. I) auf folgender Seite erkennen läßt, in der Tabelle I und II eingetragen sind, ist bei $t = 77$, resp. $t = 67$ je ein scharfer Knick vorhanden: die Infektionszeit ist deutlich zu erkennen.

Ähnliche Reaktionsverläufe wie die oben beschriebenen haben wir zwölfmal beobachtet. Die dabei gemessenen Infektionszeiten schwankten zwischen 45 und 151 Minuten. Auffällig war dabei, daß Versuche, die mit denselben Präparaten und unter möglichst gleichen Bedingungen angestellt waren, doch verschiedene Infektionszeiten ergaben. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Präparate beim Verreiben verschieden lange in Berührung mit der Luft bleiben, und da die Trocknung im Exsikkator in den Röhrchen nur unvollkommen ist, verschieden feucht sind. Außerdem kommen die Präparate beim Einbringen ins Eudiometer mit dem Quecksilber in Berührung, was auch einen bestimmten Feuchtigkeitsgrad bedingt. Da aber Feuchtigkeit einen ganz enormen Einfluß auf die Reaktion hat, ist das verschiedene Verhalten verständlich.

β) Einfluß der Feuchtigkeit.

Der Einfluß der Feuchtigkeit erhellt besonders aus folgendem Versuche: Ein wasserfreies, im Exsikkator getrocknetes Präparat wurde in die Ammoniakatmosphäre gebracht. Es ergab sich folgende Tabelle IIIa. Nach beendeter Addition wurde das Präparat 6 Wochen an der Luft stehen gelassen, worauf alles Ammoniak abgegeben war und darauf im luftrockenen Zustande zum 2. Male zur Addition verwendet (Tabelle IIIb. Die Tabellen sind auch in der Kurventafel eingetragen).


absorbierte Ammoniakmengen in cm.3
Zeit in Minuten
tab. IV b
tab. V
tab. III b.
tab. III a
tab. II.
tab. I.
tab. IV a
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Figur 1.

Tabelle IIIa.

Glykokollkupfer (entwässert) etwa 1 Woche über P_2O_5,
p = 749,1 mm, d = 10,7°, a = 25,03, angew. 0,1123 g Subst. auf 0,200 g Glasp.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
5	0,32	—	66	12,72	0,60
15	0,47	—	67	13,32	0,60
25	0,57	—	68	13,87	0,55
35	0,68	—	69	14,47	0,60
45	0,88	—	70	15,12	0,65
*50	3,42	—	71	15,72	0,60
51	3,92	0,50	72	16,32	0,60
52	4,67	0,75	73	16,92	0,60
53	5,37	0,70	74	17,62	0,70
54	5,97	0,60	75	18,27	0,65
55	6,52	0,55	76	18,97	0,70
56	7,02	0,50	77	19,62	0,65
57	7,57	0,55	78	20,42	0,80
58	8,12	0,55	79	21,22	0,80
59	8,72	0,60	80	22,12	0,90
60	9,37	0,65	81	23,02	0,90
61	9,92	0,55	82	23,92	0,90
62	10,42	0,50	83	24,62	0,70
63	11,02	0,60	84	25,22	0,60
64	11,62	0,60	85	25,62	0,40
65	12.12	0,50			

Nach 20 Stunden: 26,70 { Beobachtet bei p = 746,0 mm, d = 9,3°, reduziert auf obige Daten.

Tabelle IIIb.

Dasselbe Präparat (ammoniakfrei, lufttrocken) im gleichen Röhrchen,
p = 757 mm, d = 15,0°, sonst wie in Tabelle IIIa.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
4	0,7	—	20	2,6	—
15	1,0	—	21	3,1	—
17	1,3	—	22	3,7	—
18	1,6	—	*23	4,25	—

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
24	4,90	0,65	33	11,75	0,80
25	5,60	0,70	34	12,55	0,80
26	6,30	0,70	35	13,30	0,75
27	7,00	0,70	36	14,10	0,80
28	7,80	0,80	37	14.85	0,75
29	8,60	0,80	38	15,55	0,70
30	9,40	0,80	39	16,25	0,70
31	10,20	0,80	40	16,95	0,70
32	10,95	0,75	41	17,60	0,65

Absorbiert wurden 30,25 ccm,
was nach Abzug von 3,70 ccm für Feuchtigkeit 26,55 gegenüber
26,70 beim vorigen Versuch ergibt.

Während also beim ersten Versuch die Verzögerung 50 Minuten dauert, ist sie beim 2. Versuche nur halb so lang. Die verschiedene Dauer kann wohl nur dem verschiedenen Wassergehalte der Präparate zugeschrieben werden, da, wie spätere Versuche zeigen, der Einfluß der Temperatur gering ist und die äußere Beschaffenheit des Systems, die natürlich bei heterogenen Reaktionen recht wesentlich ist, dieselbe blieb. Der Versuch zeigt auch, daß nach der Abgabe des Ammoniaks aus dem Ammoniakate eine dauernde Änderung mit dem Glykokollkupfer nicht vor sich gegangen ist.

Von wesentlicher Bedeutung ist folgende Erscheinung:

γ) Einfluß von fertigem Ammoniakat.

Ein mit vollkommen entwässertem Glykokollkupfer gefülltes Röhrchen wurde in das Ammoniak-Eudiometer gebracht. Sobald die Infektionszeit vorüber war und die Reaktion voll einzusetzen begann, wurde das Röhrchen herausgenommen, etwa 16 Stunden im Röhrchen über Pentoxyd im Exsikkator stehen gelassen und darauf wieder in die Ammoniakatmosphäre gebracht:

Die Reaktion setzt sofort mit voller Geschwindigkeit ein, wie die Tabellen IVa und IVb ersehen lassen:

Tabelle IVa.

p = 745,8 mm, d = 10,0°, a = 23,65 ccm. $^1/_2$ Millimol. Subst., 0,100 g Glasp.

t in Min.	x in ccm	t in Min.	x in ccm	t in Min.	x in ccm
15	0,50	72	0,95	85	1,25
30	0,70	78	1,00	87	1,30
57	0,75	79	1,05	88	1,35
60	0,80	81	1,10	89	1,50
66	0,85	82	1,15	90	1,90
68	0,90	84	1,20	91	2,85

In der 92. Minute wurde das Röhrchen herausgenommen und über P_2O_5 gestellt.

Tabelle IVb.

Dasselbe Röhrchen nach 16 Stunden.

p = 750,2 mm, d = 9,50°, a = 23,47 ccm, $^1/_2$ Millimol. Subst., 0,100 g Glasp.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
1	1,40	—	16	13,70	0,85
2	2,80	—	17	14,50	0,80
3	3,55	0,75	18	15,35	0,85
4	4,40	0,85	19	16,30	0,95
5	5,20	0,80	20	17,15	0,85
6	6,00	0,80	21	18,10	0,95
7	6,75	0,75	22	19,00	0,90
8	7,50	0,75	23	19,80	0,80
9	8,25	0,75	24	20,55	0,75
10	8,95	0,70	25	21,15	—
11	9,70	0,75	26	21,70	—
12	10,50	0,80	27	22,10	—
13	11,25	0,75	28	22,35	—
14	12,00	0,75	29	22,50	—
15	12,85	0,85	30	22,65	—

Mittelwert: k = 0,80.

Nach 48 Stunden: 23,52. { Beobachtet bei 755,0 mm und 9,80°, reduziert auf obige Daten.

Daß bei Versuch IVb die Reaktion durch Wasser in Gang gesetzt sei, ist wegen der Versuchsanordnung ausgeschlossen, vielmehr liegt die Deutung der Erscheinung darin, daß die bei Versuch IVa gebildeten Ammoniakatkeime sich trotz Aufbewahrens über P_2O_5 erhalten und die Reaktion ausgelöst haben. In der Kurventafel sind die Resultate graphisch aufgetragen.

---

3. Versuchsanordnung II.

a) Apparatur.

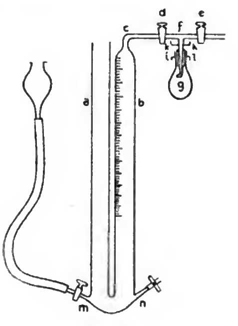
Wie schon oben auseinandergesetzt, bringt die bis jetzt benutzte Versuchsanordnung verschiedene Mängel mit sich, durch die es einigermaßen schwer ist, direkt mit einander vergleichbare Resultate zu erhalten. Auch könnte man vielleicht versucht sein, die Erscheinung für abhängig von der Versuchsanordnung zu halten. Es wurde deshalb diese abgeändert und dazu folgender Apparat konstruiert, der sich auch für andere Versuche mit gasförmigen und festen Stoffen eignen dürfte.

a b ist ein U-förmig gebogenes Glasrohr, dessen rechter, etwa 60 ccm fassender Schenkel eine Teilung in Kubikzentimetern besitzt. Bei c ist das Rohr zu einer 1—2 mm weiten Kapillare angezogen und im rechten Winkel gebogen. Durch d und e, zwei gut eingeschliffene, dicht schließende Hähne, kann die Kapillare geschlossen werden; bei f ist ein Rohr mit Schliff angebracht, der in eine nach oben gebogene, offene Kapillare g endet.

Auf den Schliff paßt ein etwa 10 ccm fassendes Kölbchen mit breitem, oben aufgebogenem Rande (in der Figur nicht gezeichnet), so daß noch eine Dichtung des Schliffes mit Quecksilber möglich ist.

An Kölbchen und Schliff sind Häkchen (hi kl) angebracht, um das Kölbchen mit Federn oder Gummiringen dicht andrücken zu können. Bei m und n sind Glasröhren angeschmolzen, wovon die bei m durch einen Hahn verschließbar

ist, m wird durch einen dicken Gummischlauch mit einer Glasbirne verbunden, über n wird ein mit Klemmschraube verschlossener Gummischlauch gezogen.



Figur 2.

Die Handhabung des Apparates und die Ausführung der Versuche geschieht folgendermaßen:

Durch die Birne wird der Apparat mit Quecksilber gefüllt. Steht das Quecksilber in a und b verschieden hoch, und zwar in b höher als in a, so braucht man nur bei hochgestellter Birne den Hahn so lange zu öffnen, bis die Quecksilberhöhe in beiden Röhren gleich ist, was sich sehr scharf und bequem einstellen läßt.

Die Röhre b wird von oben mit Ammoniak gefüllt, was sich leicht dadurch erreichen läßt, daß man bei abgenommenem Kölbchen über g einen Schlauch mit Quetschhahn zieht und Ansatzrohr und Kapillare zunächst wiederholt mit dem von e aus eintretenden Gase ausspült; indem man sodann das Quecksilber in b durch Ammoniak verdrängt, wird d geschlossen und das mit Natronkalk oder Stas'schem Gemisch gefüllte Kölbchen angesetzt und letzteres bei geschlossenem Hahn d evakuiert. Wird jetzt e geschlossen und d geöffnet, so füllt sich das Kölbchen mit Ammoniak, zugleich werden die letzten

Spuren von Feuchtigkeit absorbiert; zweckmäßig werden b und die anderen Teile des Apparates vorsichtig mit einer Flamme erwärmt. Nachdem das Gas mit dem Trockenmittel längere Zeit (einen Tag und länger) in Berührung war, wird ein zweites Kölbchen, das ebenfalls auf den Schliff paßt, mit dem mit Glaspulver verdünnten Salze beschickt, an Stelle des ersten Kölbchens an den Schliff angesetzt und bei geschlossenem d evakuiert. Im Momente, wo dann d geöffnet wird, treten die Agentien zusammen, was im Verhältnis zur Absorption unendlich rasch geschieht. Das Evakuieren der Kölbchen geschah mit der Wasserstrahlpumpe auf 15 mm; um dabei das Eindringen von Wasserdampf zu verhüten, wurde jedesmal ein ziemlich langes, mit P_2O_5 gefülltes Glasrohr vorgeschaltet.

Der Inhalt des Apparates zwischen den beiden Hähnen d und e, einschließlich des Kolbens, sowie das in diesem zurückbleibende Luftvolum wurden wie folgt bestimmt.

Das Kölbchen wurde auf $p' = 15$ mm evakuiert, das Volumen der aus b nachströmenden Luft beträgt v' beim Druck p. Das Volumen der bei p' im Kölbchen zurückbleibenden Luft ist dann:

$$v = \frac{v'p'}{p}$$

und das das Kölbchen fassende Luftvolumen, gemessen beim Druck p:

$$v_1 = \frac{v'}{p}(p' + p).$$

In einem speziellen Falle war $v' = 8{,}60$ ccm, bei $p = 749{,}7$ mm, daraus ist $v = 0{,}18$ ccm und $v_1 = 8{,}78$ ccm. Auf 60 ccm Ammoniak beträgt die Verunreinigung durch Luft demnach etwa $0{,}3\,^0/_0$, was innerhalb der durch die übrige Versuchsanordnung bedingten Versuchsfehler liegt. Ganz ähnliche Verhältnisse waren für die anderen benutzten Kölbchen maßgebend.

Dieser Apparat besitzt vor dem früher angewendeten den Vorteil, daß die Präparate und das Gas viel besser getrocknet werden können, daß die Einfüllung der Substanz bedeutend weniger Schwierigkeiten macht, daß die Ablesung bequemer

und die Einstellung des Nullpunktes bedeutend genauer ist und daß endlich durch Ausschluß der Luftdiffusion und Ausbreitung der Substanz in einer Kugelkalotte die physikalischen Verhältnisse viel einfacher und durchsichtiger werden.

Wie sich bald herausstellte, waren die Infektionsperioden in diesem Apparate bei weitem länger als in dem früher benutzten, so daß die Beobachtung des Reaktionsbeginnes recht erhebliche Schwierigkeiten machte. Es mußte dem dadurch abgeholfen werden, daß eine Vorrichtung konstruiert wurde, die selbsttätig den Reaktionsbeginn anzeigte. Zu diesem Zwecke wurde durch den Rohransatz n ein gut isolierter Draht eingeführt, der nur an der Spitze blank und leitend war. Dieser Draht ragte etwa 3—4 cm mit der Spitze über den Quecksilbermeniskus in b in das Gas hinein. Er war mit dem einen Pole eines Leclanché-Elementes verbunden, während der andere Pol durch einen 2. Draht mit dem Quecksilber in b in leitender Berührung stand. Da, wie vorläufige Beobachtungen ergeben hatten, die Reaktion auch hier scharf und plötzlich einsetzt, wird beim Ansteigen des Quecksilbers im Beginne des Reaktionsverlaufes der Stromkreis geschlossen. In den Stromkreis wurde ein kleiner Elektromagnet, wie man ihn bei Hausklingeln benutzt, eingeschaltet, der bei Stromschluß einen Anker anzog. Dieser Anker bildete den kurzen Arm eines um eine Vertikalaxe leicht horizontal drehbaren, ungleicharmigen Hebels, dessen längerer Hebelarm ein leichter Messingdraht war, der am Ende mit einem Häkchen versehen war. Der Hebel ist so aufgestellt, das der lange Hebelarm beim Stromschluß das Pendel einer kleinen Pendeluhr festhält. Auf diese Weise war es möglich, den Schluß der Infektionsperiode abzulesen, wohingegen der Reaktionsverlauf allerdings unbeobachtet blieb.

b) Versuchsergebnisse.

α) Auftreten der Infektionsperiode.

Zunächst konnte konstatiert werden, daß die Infektionsperiode auch hier auftrat, wie die folgenden Tabellen zeigen. Leider konnten nicht so zahlreiche Beobachtungen des

Reaktionsverlaufes angestellt werden, da es wegen der außerordentlich langen Dauer der Infektionsperiode oft recht schwer war, den Reaktionsbeginn abzupassen. Namentlich vollkommen trockene und wasserfreie Präparate addierten erst nach mehreren Tagen, wobei dann die Reaktion außerordentlich rasch zum Ende verläuft.

Tabelle V.

CuX_2H_2O lufttrocken.
p = 758,1 mm, d = 13,8°, 1/2 Millimol. Substanz, 0.100 g Glaspulver.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
1	0.15	—	21	6,80	1,65
5	0,25	—	22	8,35	1,55
13	0,35	—	23	9,90	1,55
16	0,75	—	24	11,45	1,55
17	1.15	—	25	12,95	1,50
*18	2,15	1,00	26	14,45	1,50
19	3,65	1,50	27	15,90	1,45
20	5,15	1,50	28	17,35	1,45

Versuch abgebrochen. Mittelwert: 1,50.

Tabelle VII.

CuX_2H_2O kurze Zeit über P_2O_5.
p = 754.0 mm, d = 14.3°, 1/2 Millimol. Salz, 0.100 g Glaspulver.

t in Min.	x in ccm	k in ccm	t in Min.	x in ccm	k in ccm
1	0.00	—	38	2,40	—
3	0.10	—	39	3,15	—
10	0,15	—	*40	4,05	—
23	0,25	—	41	5,05	1,00
28	0.35	—	42	6,20	1,15
30	0,50	—	43	7,40	1,20
32	0,60	—	45	9,65	1,13
33	0.70	—	47	11,90	1,13
34	0,85	—	48	13,10	1,20
35	1,10	—	49	14.30	1,20
36	1,40	—	50	15,60	1,30
37	1.80	—	51	16,80	1,20

Versuch abgebrochen. Mittelwert: 1,50.

Bei diesen Versuchen war die schon oben erwähnte Keimbildung, d. h. Bildung dunklerer Stellen innerhalb des heller gefärbten Salzes sichtbar, die sich nicht an der Oberfläche, sondern am Boden des Gefäßes absetzten und von denen aus die Ammoniakatbildung kreisförmig sich verbreitete.

Die Infektionsperioden, sowie die Reaktionsverläufe sind ganz analog den früher beobachteten und beweisen, daß das Phänomen von der Versuchsanordnung unabhängig ist. Wohl aber hängt die Dauer der Infektionsperiode scheinbar von derselben ab, wie folgender Versuch zeigt:

Tabelle VI.

Präparat wie in Versuch V. Versuch im Eudiometer angestellt.
p = 750,2 mm, d = 10,25°, ½ Millimol. Substanz. 0.100 g Glaspulver.

t in Minuten	x in ccm
1	0,05
2	0,10
3	0,15
4	0,20
5	0,60
*6	2,70

Die Absorption setzt also zum Unterschied von Tabelle V schon nach 6 Minuten voll ein.

β) Einfluß der Feuchtigkeit und des Kristallwassers.

Ein Vergleich der Tabellen V und VII zeigt, daß die Infektionsperiode vom Feuchtigkeitsgehalt abhängt. Schließlich wurde das Präparat, das bei den Versuchen V—VII verwendet wurde im Kölbchen 1 Stunde lang über P_2O_5 gestellt; Apparat und Ammoniakgas waren, wie auch bei den vorigen 2 Versuchen, scharf 2 Tage mit Stas'schem Gemisch getrocknet.

Unter den Versuchsbedingungen:

p = 757,4 mm, d = 17,1°, ½ Millimol. Substanz, 0,100 g Glasp. wurde bei dem genannten Präparate eine Infektionszeit von 77 Minuten beobachtet.

Eine Zusammenstellung der 3 letzten Versuche im Kölbchen:

Tabelle V	bei	13,8°	Infektionszeit	17	Minuten
„ VI	„	14,3°	„	40	„
„ VII	„	17,1°	„	77	„

lehrt, daß die Verschiedenheit der Infektionszeiten nicht etwa durch Temperatureinflüsse bewirkt worden ist: mit Rücksicht auf Versuch VI und VII ist es unwahrscheinlich, daß eine so geringe Temperaturdifferenz eine so bedeutende Änderung der Infektionszeiten im Gefolge haben sollte; auch müßte die Temperatur bei den Versuchen IIIa und IIIb gerade den entgegengesetzten Einfluß wie hier ausgeübt haben. Da bei den Versuchen V, VII und VIII die Bedingungen bis auf den Feuchtigkeitsgehalt der Präparate gleich waren, kann eben nur letzterer die Ursache für die verschiedenen Infektionszeiten sein.

Ferner weisen die Versuche darauf hin, daß nur die anhaftende Feuchtigkeit, nicht aber das mit dem Salze verbundene Kristallwasser als auslösend für die Reaktion in Betracht kommt. Ein besonderer Versuch ergab nämlich, daß Glykokollkupfer selbst nach 16 stündigem Stehen über Phosphorpentoxyd nur äußerst geringe Mengen Wasser abgibt, die wohl größtenteils anhaftende Feuchtigkeit sind: 0,7239 g $Cu(C_2H_4O_2N)H_2O$ geben in der genannten Zeit 0,3 mg H_2O ab. Die Präparate, mit denen obige Versuche angestellt wurden, enthalten also noch vollkommen alles Kristallwasser, obgleich die Infektionsperioden zum Teil länger sind als bei wasserfreien Präparaten im Röhrchen.

Auch der Umstand, daß die Infektionszeiten im Kölbchen länger sind als im Röhrchen (cf. tab. V und VI) ist eine Stütze für unsere Ansicht. Nach kinetischen Vorstellungen sollte die Addition im Kölbchen viel eher beginnen; denn hier ist die Diffusion des Ammoniaks zum Salze viel freier und ungehinderter, ferner fällt die Diffusion durch das Luftpolster weg und die Berührung des Ammoniaks mit dem Salze ist vom ersten Momente des Zusammenbringens an vollkommen. Trotzdem ist in den Kölbchen die Infektionszeit länger, weil bei

der viel vollkommeneren Trockenheit von Substanz und Gas die Keimbildung bedeutend erschwert ist. Es wird also auch diese Erscheinung vollkommen plausibel, so abnorm sie im ersten Augenblicke erschien.

γ) Einfluß von fertigem Ammoniakat.

Der Umstand, der das Trocknen der Substanz erleichterte, die weite, leicht zugängliche Oberfläche des Salzes im Kölbchen, erschwert nun leider die Beobachtung von fertigem Ammoniakat auf die Reaktion. Während in den Röhrchen wegen des ziemlich dichten Abschlusses Ammoniakatkeime sich recht lange halten, findet im Kölbchen momentane Zersetzung derselben statt, was ja auch wegen des sehr großen Dampfdruckes des Ammoniakates zu erwarten war. Es gelang daher nicht, den Einfluß von Ammoniakat in so prägnanter Weise sichtbar zu machen, wie in den Röhrchen. Die beiden Versuchsanordnungen vermögen sich eben gegenseitig recht gut zu ergänzen. Isolation der Substanz, wie sie zur Beobachtung des Einflusses von Ammoniakatkeimen erforderlich ist, gewährt Versuchsanordnung I, möglichst freie Oberfläche, wie sie gute Trocknung erfordert, bietet Versuchsanordnung II.

δ) Die Dauer der Infektionsperiode.

Bei vollkommen keimfreien Präparaten sollte, theoretischen Erwägungen nach, die Reaktion überhaupt nicht beginnen.

Ein vollkommenes Ausbleiben der Reaktion zu erreichen, gelang allerdings nicht, wohl aber kann man durch Ausschluß von Keimen die Infektionsperiode mehr und mehr verlängern. Vor allem handelt es sich darum, Wasser, das zur Bildung von Ammoniakatkeimen Veranlassung gibt, auszuschließen.

Die längste Dauer der Infektionsperiode, die sich im Eudiometer erreichen ließ, war 266 Minuten.

$p = 754{,}8$ mm, $d = 12{,}6^{0}$, $^{1}/_{2}$ Millimol. Salz, 0,100 g Glaspulver. Nachdem 2,55 ccm absorbiert waren, begann die Reaktion mit voller Geschwindigkeit (etwa 1,50 ccm in der Minute).

Bei der II. Versuchsanordnung ließen sich, wie nach dem Vorstehenden vorauszusehen war, bedeutend längere Infektionszeiten erzielen.

Ein bei 120° entwässertes und mehrere Tage über Pentoxyd getrocknetes Präparat ergab folgendes (t = Infektionszeit):

p = 750,9 mm, d = 18,4°, $^1/_2$ Millimol. Substanz, 0,100 g Glaspulver, t = 5 Stunden.

Sodann wurde ein Präparat benutzt, das nach der Entwässerung bei 120° noch 4 Wochen über Phosphorpentoxyd gestanden hatte. Zu diesem Versuche wurde der Apparat sowie das Ammoniak mit besonderer Sorgfalt getrocknet. Der Versuch ergab:

p = 759,5 mm — 754,8 mm, d = 12,50 — 12,30°, $^1/_2$ Millimol. Salz, 0,100 g Glaspulver, t = 3799 Min. (etwa 63 Stunden). Während der Infektionsperiode wurden insgesamt 2,70 ccm absorbiert. Dann setzte plötzlich der schnelle Verlauf ein, wobei etwa 1,50 ccm in der Minute absorbiert wurden; die Geschwindigkeit erreicht also plötzlich den 2000fachen Betrag.

Will man die Infektionszeiten noch mehr verlängern, so muß man das Wasser noch vollkommener ausschließen. Daß hierbei enorme experimentelle und insbesondere apparative Schwierigkeiten zu überwinden sind, ist genügend aus den Versuchen von Dixon, Baker[1]) und Gutmann[2]) bekannt. Es wurde, da ja die Tendenz zum Verschwinden der Reaktion hinlänglich ausgeprägt ist, auf eine nochmalige Abänderung der Versuchsanordnung in diesem Sinne verzichtet, zumal es bloß auf den experimentellen Nachweis des metastabilen Gebietes zwischen einem festen und einem gasförmigen Stoffe ankam.

---

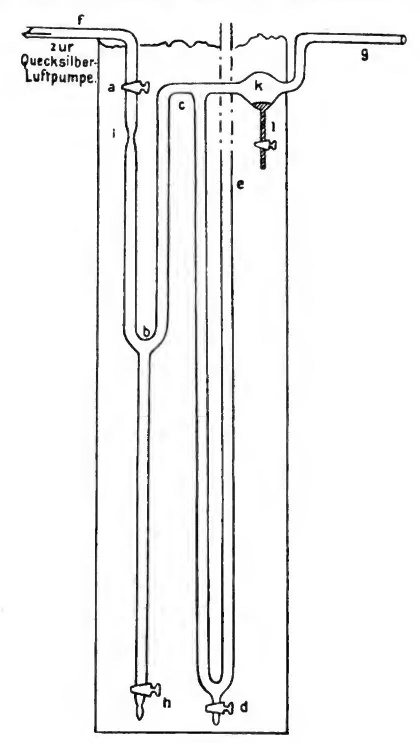
4. Tensionsmessungen am festen Glykokollkupferammoniakat.

Um dem Einwande zu begegnen, daß die Eigentümlichkeiten unseres Systems dadurch bedingt seien, daß die Tension

[1]) Jour. chem. Soc. 1898, 422.

[2]) Annalen 299, 267 [1898].

des Ammoniakates sehr nahe dem Atmosphärendrucke liege und um das Ammoniakat näher zu charakterisieren, wurde



Figur 3.

eine Tensionsmessung unternommen und dazu, da der Druck voraussichtlich ziemlich groß war, die statische Methode angewendet.

Wir bedienten uns des Apparates von Jarry,[1]) der aber einige nicht unwesentliche Abänderungen erfuhr, um das Arbeiten bequemer und genauer zu machen. An der Hand der folgenden Figur ist seine Wirkungsweise leicht verständlich:

a b c und c d e sind 2 Manometer, von denen a b c zur Messung der kleineren Drucke bis 100 mm, c d e zur Messung größerer Drucke bis zu 2 Atmosphären dient. Bei f ist der Apparat mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden; bei g ist mittels „glue marine", das sich als Kitt sehr gut bewährte[2]), ein dünnes Bleirohr eingesetzt, das auf der anderen Seite in einen kleinen Kolben von ca. 20 ccm Inhalt aus dickem Glase eingekittet ist. Dieser Kolben wird mit der zu messenden Substanz beschickt.

Sind die Drucke klein, so wird zur Ablesung das Manometer a b c benutzt. Bei h ist die Röhre mit einem Gummischlauch mit Glasbirne verbunden, die mit Quecksilber gefüllt ist. Hebt man diese, so füllen sich die Röhren h b a c und c d e mit Quecksilber. Die Birne wird über a hinaus gehoben und dann wieder, nach Schließung des Hahnes a, so tief gesenkt, daß unterhalb a die Barometerleere entsteht. Die Einschnürung in i dient dazu, den Verschluß in a auch nach unten mit Quecksilber zu dichten, sodaß unterhalb i ein vollkommenes Vakuum entsteht und die Differenz der Quecksilberhöhen in den Röhren i b und b c direkt die Dampftension gibt.

Sind die Drucke größer als 100 mm, so wird das Quecksilber in b a etwas über a hinaus gedrückt und die Hähne a und h werden geschlossen. Dadurch ist das Manometer a b c ausgeschaltet und die Ablesung geschieht an c d e. Bei einer derartigen Ablesung muß allerdings der jeweilige Druck vom Barometerstande abgezogen werden, um die Tension zu ergeben. Der Hahn d ist stets geschlossen. Er dient dazu, das Quecksilber in den Röhren c d e event. abzulassen und das Reinigen des

---

[1]) Jarry, Thèse de la faculté des Sciences de Paris 1899.

[2]) Vgl. Zeitschr. phys. Chem. LII, 457 [1905].

Apparates zu erleichtern. Das Gefäß k hat den Zweck, bei Druckänderungen leicht überspritzendes Quecksilber abzufangen. Es läuft in eine mit Hahn versehene Kapillare l aus, die mit Quecksilber gedichtet ist. Dieses Gefäß erleichtert bedeutend die Ausführung der Messung, denn da das Überspritzen kaum zu vermeiden ist und das Bleirohr sich alsdann sofort amalgamiert und das Quecksilber stark verunreinigt, mißlangen im Anfange, als dasselbe noch nicht angebracht war, die Messungen. Die Ablesungen geschahen anfangs mit einem Kathetometer, später mittels Skalen, die hinter den Röhren angebracht wurden. Die Substanz (etwa 4—5 g) wurde in wasserfreiem Zustande in die Kölbchen gebracht und bei —80° Ammoniak, das vollkommen getrocknet war, darüber geleitet. Hatte sich eine genügende Menge flüssiges Ammoniak angesammelt, derart, daß die ganze Masse vollkommen durchfeuchtet war, so wurde das Kölbchen auf —30° erwärmt, wobei sich alles flüssige Ammoniak verflüchtete.[1]) Darauf wurde das Kölbchen wieder auf —80° abgekühlt und bei dieser Temperatur an das Bleirohr gekittet. Man muß hierbei mit einiger Vorsicht verfahren, um nicht das Bleirohr zu verkitten, wodurch einmal eine heftige Explosion herbeigeführt wurde. Alsdann wird bei —80° mit der Quecksilberluftpumpe bis auf 5 mm, der Tension bei dieser Temperatur, abgesaugt. Schließlich wird das Kölbchen in einen Ostwaldschen Thermostaten gebracht, der auf 25° eingestellt ist.

Zunächst entwickelte sich ein sehr beträchtlicher Überdruck, der sich beim Absaugen ständig wiederherstellte, also nicht allein durch die Erwärmung bedingt sein konnte, sondern einem ammoniakreicherem Ammoniakat, jedenfalls dem nach Analogien zu erwartenden mit 4 Mol. Ammoniak, entsprechen dürfte. Wegen seiner Größe entzog er sich der Messung. Allmählich wurde der Druck geringer und stellte sich schließlich bei 25° wie folgt ein:

---

[1]) Im Anfange wurde das flüssige Ammoniak im Kölbchen eingeschmolzen und längere Zeit einwirken gelassen; doch erwies sich dies später als unnötig, da die Einwirkung, wie ein besonderer Versuch ergab, momentan geschieht.

$CuX_2\,2\,NH_3$ bei 25°.

I.		II.		III.		IV.	
Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck
10 Min.	45,0 mm	0 Tage	553,0 mm	0 Tage	593 mm	0 Tage	29,0 mm
46 "	64,0 "	1 "	540,0 "	1 "	515 "	1 "	140,5 "
116 "	81,0 "	2 "	533,5 "	2 "	507 "	2 "	189,0 "
146 "	86,0 "	3 "	528,5 "	3 "	509 "	3 "	215,0 "
Auf ca. 48° erhitzt.		4 "	524,5 "	4 "	508 "	5 "	249,5 "
156 Min.	103,0 mm	6 "	520,5 "	5 "	507 "	6 "	267,0 "
176 "	99,5 "	7 "	520,0 "			7 "	274,5 "
286 "	105,0 "	8 "	517,0 "			8 "	281,5 "
Auf ca. 64° erhitzt.		9 "	516,5 "			9 "	290,0 "
314 Min.	362,6 mm	10 "	515,5 "			10 "	299,5 "
317 "	338,1 "	11 "	513,0 "			12 "	308,5 "
22 Stund.	304,0 "	13 "	511,0 "			13 "	314,0 "
27 "	305,6 "	14 "	510,0 "			15 "	323,5 "
29 "	306,7 "	15 "	508,5 "			16 "	327,5 "
46 "	315,9 "	16 "	506,5 "			Erhitzt auf 345 mm	
51 "	318,5 "	17 "	509,5 "			17 Tage	351,0 mm
101 "	340,7 "					19 "	355,0 "
142 "	358,0 "					20 "	358,5 "
166 "	386,0 "					Erhitzt auf 403,5 mm	
Auf 1070 mm erhitzt.						23 Tage	406,0 mm
190 Stund.	513,0 mm					24 "	407,5 "
214 "	512,0 "					26 "	411,5 "
						27 "	415,5 "
						Erhitzt auf 433,5 mm	
						29 Tage	434,0 mm
						30 "	435,0 "
						33 "	436,4 "
						38 "	438,8 "
						39 "	441,6 "
						45 "	442,7 "

Die Versuche sind sämtlich mit demselben Präparate angestellt. Der Apparat schloß vollkommen dicht, wie eine

Prüfung ergab. Die Tabellen stellen 4 hintereinander angestellte Versuchsserien dar. Zwischen jedem Versuche wurde so vollkommen als möglich abgesaugt.

Versuch I:

Es wurde zunächst abgesaugt und bei 25° stehen gelassen. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde von Zeit zu Zeit erwärmt und die darauf folgende Druckeinstellung notiert. Der Druck stellt sich nach 8—9 Tagen auf 512 mm von oben her ein.

Versuch II:

Es wurde nach dem Absaugen bis zum Drucke von 553 mm erhitzt und alsdann bei 25° stehen gelassen. Einstellung nach 17 Tagen: 508 mm.

Versuch III:

Es wurde nach dem Absaugen bis zur Herstellung eines Druckes von 593 mm erhitzt. Einstellung nach 5 Tagen: 508 mm.

Der Druck stellt sich also annähernd konstant von oben her auf 509 mm ein.

Es wurde jetzt versucht, den Druck auch von der anderen Seite her zu erreichen. Wie Tabelle IV zeigt, ist aber bei so niedrigen Drucken die Geschwindigkeit außerordentlich gering. Selbst nach ungefähr 7 Wochen ist, trotzdem bisweilen gelinde erwärmt wurde, der konstante Enddruck nicht erreicht, so daß der Versuch schließlich abgebrochen werden mußte.

Jedenfalls ist soviel sicher, daß der Druck zwischen 443 und 508 mm liegen muß, also noch recht weit vom Atmosphärendruck entfernt ist und durch dessen Störungen nicht beeinflußt werden kann, womit der oben erhobene Einwand widerlegt ist. Immerhin ist die langsame Druckeinstellung recht auffallend.

Zum Vergleiche wurde eine Messung mit einem anderen Ammoniakate, dem Quecksilberjodidammoniakate $HgJ_2 2 NH_3$, angestellt.

Temperatur: 25°.				Temperatur: 35°.			
I.		II.		III.		IV.	
Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm
—	32,5	—	33,5	30	70,0	17	62
18	36,0	38	36,0	55	70,0	30	66
38	36,5	83	37,0	80	70,5	50	68
68	37,0	100	38,5	235	71,0	70	68,5
103	38,0		konst.		konst.	110	69,0
	konst.					377	70,0
							konst.

Von oben her stellte sich der Druck noch viel rascher ein, wie folgende 2 Versuche zeigen:

Temperatur 35°.			
Zeit Minuten	Druck mm	Zeit Minuten	Druck mm
0	114	0	121
10	72	13	73
25	71,0	20	71,5
	konst.	30	71,0
			konst.

Der konstante Enddruck ist also in allen Fällen nach höchstens 6 Stunden erreicht, meist aber schon sehr viel früher. Die Beobachtungen stimmen mit denen von François[1]) sehr gut überein.

Ein Vergleich der beiden Druckeinstellungen zeigt, wie gewaltig die Geschwindigkeitsdifferenzen sind. Mit sinkendem Drucke nimmt beim Glykokollkupferammoniakat die Einstellungsgeschwindigkeit außerordentlich rasch ab und nähert sich dem Enddrucke von 508 mm, dem es aber stets zuzustreben scheint, recht langsam.

Daß beim Versuche mit Glykokollkupferammoniakat wirklich die Verbindung $CuX_2\,2\,NH_3$ zur Messung vorlag, erweist folgender Versuch:

[1]) Comptes rendus 129, 297 [1899].

Wasserfreies Glykokollkupfer wurde ins Kölbchen in eine Ammoniakatmosphäre gebracht und mittels fester Kohlensäure auf — 80° abgekühlt. Darauf wurde die Kältemischung entfernt und die Substanz auf Zimmertemperatur erwärmt. Es erwies sich, daß momentan die Verbindung $CuX_2\,2\,NH_3$ gebildet war, wie folgende Daten zeigen:

Abgewogen: 0,0894 g Salz, p = 750,5 mm, d = 19,8°, a berechnet für $CuX_2\,2\,NH_3$: 20,53 ccm; a beobachtet: 20,45 ccm.

Man könnte nun die Druckmessung am Glykokollkupferammoniakat vielleicht dadurch beschleunigen, daß man sie in wässeriger Lösung anstellt. Das Ergebnis müßte dasselbe sein, wenn der Bodenkörper identisch ist mit $CuX_2\,2\,NH_3$[1]). Dies ist aber, da ein kristallwasserhaltiges Ammoniakat existiert, nicht der Fall. Damit ist diese Abänderung zur Messung unbrauchbar.

---

[1]) Jarry hat Chlorsilberammoniakate in wässeriger Lösung gemessen und die Tension identisch mit der trockenen Verbindung gefunden. Das Resultat ist durchaus nicht merkwürdig, wie er es hinstellt, sondern wird thermodynamisch erfordert, sobald nur ein fester Bodenkörper der gleichen Beschaffenheit besteht.

C. Resultate der Untersuchung.

1. Es wird gezeigt, daß im Systeme Glykokollkupfer (fest) + Ammoniak (Gas), das unter Bildung eines wohl definierten, 2 Mol. Ammoniak enthaltenden Ammoniakates reagieren kann, Reaktionsverzögerungen auftreten, derart, daß die Reaktion durch verschieden lange Zeiträume hindurch außerordentlich langsam und unregelmäßig verläuft, um dann mit scharfem Knicke in der Geschwindigkeitskurve mit linear konstanter Reaktionsgeschwindigkeit zu Ende zu gehen, die die der ersten Periode oft um das Vielhundertfache übertrifft.

2. Die Experimente ergaben, daß das Auftreten der „Infektionsperiode", als die wir die Zeit der unregelmäßigen, langsamen Absorption bezeichnen, unabhängig von der Versuchsanordnung ist, daß ferner der Druck des Ammoniakates genügend weit vom Atmosphärendrucke entfernt ist, so daß Störungen von dieser Seite ausgeschaltet sind, schließlich, daß die geringen Temperaturschwankungen keinen wesentlichen Einfluß hatten.

3. Indem die Erscheinung von der Versuchsanordnung, ebenso wie von den äußeren Versuchsbedingungen sich als nahezu unabhängig zeigt, ist sie wohl im Gegensatze zu den lange bekannten Induktionserscheinungen und Autokatalysen bedingt wesentlich durch die eigentümliche Natur des gegebenen Systems, das, wie eine nähere Untersuchung lehrt, in einem stabilen und in einem metastabilen Gleichgewichtszustande existieren kann, da ihm eine eindeutige Druck-Temperaturfunktion fehlt.

4. Wesentlich gestützt wird diese Auffassung durch die Beobachtungen, daß solche Faktoren, die die Eigentümlich-

keiten des Systems zerstören, „auslösend“ auf die Reaktion wirken, derart, daß die Infektionsperiode bei Gegenwart genügend großer „Keime“ von fertigem Ammoniakat vollständig verschwindet, daß sie mit steigendem Feuchtigkeitsgehalte kleiner, mit zunehmender Trockenheit größer wird, und daß für absolut trockene Präparate eine Reaktion überhaupt auszubleiben scheint. Kristallwasser, das die Natur des Systems nicht beeinflussen kann, zeigte nachweislich keinen merkbaren Einfluß auf die Infektionsperiode.

5. Es liegt also hier ein experimenteller Beleg für den von Ostwald[1]) vorhergesagten, noch nicht genügend experimentell erhärteten Fall vor, daß feste Phasen neben gasförmigen Phasen in innerhalb gewisser Grenzen beliebigen Konzentrationen bestehen können, ohne daß eine Reaktion einzutreten braucht.

Eine Untersuchung über die Grenzen der Gebiete unseres Systems und ihre Verschiebung mit Druck und Temperatur, ferner über das Auftreten solcher metastabiler Zustände bei anderen Bestandteilen des Systems, wäre nicht ohne Interesse.

---

[1]) Verwandtschaftslehre II, 2, 546.

Vita.

Ich, Bruno Georg Wiegner, evangelisch-lutherischer Konfession, bin geboren am 20. April 1883 zu Leipzig als Sohn des Gastwirts Hermann Bruno Wiegner und seiner Ehefrau Friederike geb. Kämmerer. Von Ostern 1893 an besuchte ich das Realgymnasium der Stadt Leipzig, hierauf die Annenschule zu Dresden, alsdann wiederum das Realgymnasium zu Leipzig, das ich Ostern 1902 mit dem Reifezeugnis verließ, um mich seitdem dem Studium der Chemie auf der Universität Leipzig zu widmen, woselbst ich am 1. Februar 1904 die Verbandsprüfung bestand. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Beckmann, Des Coudres, O. Fischer, Hantzsch, Hausdorff, Ley, Liebmann, Luther, Rassow, Rohn, Stobbe, Wagner, Wiener, Wislicenus und Zirkel.

Praktisch arbeitete ich in den Laboratorien der Herren: Hantzsch, Wiener und Wislicenus.

Allen meinen akademischen Lehrern bin ich zu dauerndem Danke verpflichtet.